

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-294504

(43)Date of publication of application : 20.10.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/027
G03F 7/11
// C08K 5/13
C08K 5/3445
C08L 33/06
C08L 61/20
C08L101/12

(21)Application number : 2000-063610

(71)Applicant : SHIPLEY CO LLC

(22)Date of filing : 08.03.2000

(72)Inventor : PAVELCHEK EDWARD K
TIMOTHY G ADAMS
DOCANTO MANUEL
COLEY SUZANNE
BARCLAY GEORGE G

(30)Priority

Priority number : 99 264061 Priority date : 08.03.1999 Priority country : US

(54) METHOD OF FORMING PHOTORESIST RELIEF IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide light absorbing composition, which can be used as antireflection covering composition which is useful when deep UV use is contained, especially a flattened covering layer is required.

SOLUTION: When a photoresist relief image is formed on a substrate having a topography, (a) a layer of antireflection composition containing polymer having molecular weight of at most about 8,000 is applied on the substrate, (b) the layer of a photoresist composition is applied on the antireflection composition layer, and (c) the photoresist layer is exposed to activated radiant rays, and the exposed photoresist layer is developed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the approach of forming a photoresist relief image on the base which has topography -- it is -- (a) -- the approach of forming the photoresist relief image containing what the layer of the acid-resisting constituent containing the polymer which has about 8,000 or less molecular weight is applied on a base, and the layer of a photoresist constituent is applied on (b) this acid-resisting constituent layer, and a photoresist layer is exposed with (c) activation radiation, and the exposed photoresist layer develops for.

[Claim 2] The approach according to claim 1 by which heat curing is carried out before an acid-resisting layer applies a photoresist constituent layer.

[Claim 3] The approach according to claim 1 a polymer is about 6,000 or less molecular weight.

[Claim 4] The approach according to claim 1 a polymer is about 5,000 or less molecular weight.

[Claim 5] The approach according to claim 1 a polymer is about 3,000 or less molecular weight.

[Claim 6] The approach according to claim 1 a polymer includes an anthracenyl unit or a phenyl unit.

[Claim 7] The approach according to claim 1 an acid-resisting constituent is formed of local oxidation of silicon, and shows about 0.50 or more display flatness to the step which has the slope configuration which are width of face of 0.8 microns, and a midpoint depth of 2 microns.

[Claim 8] The approach according to claim 1 an acid-resisting constituent contains a cross linking agent compound further.

[Claim 9] The approach according to claim 1 an acid-resisting constituent contains a plasticizer compound further.

[Claim 10] The approach according to claim 9 a plasticizer compound is a non-polymer-like compound.

[Claim 11] The approach according to claim 9 a plasticizer compound is compound; which has phenyl or the aryl substituent of anthracene compound; a large number of a benzyl permutation, or a phenol system compound.

[Claim 12] The approach according to claim 9 a plasticizer compound is the oligomer which has about 2,000 or less molecular weight.

[Claim 13] The approach containing the resin which has Tg with an acid-resisting constituent lower than the temperature which substantial bridge formation of an acid-resisting constituent produces according to claim 8.

[Claim 14] The method according to claim 13 of heating an acid-resisting constituent to Tg of resin in general, although substantial bridge formation of an acid-resisting constituent does not take place after applying an acid-resisting constituent.

[Claim 15] The formation approach of a photoresist relief image including being the approach of forming a photoresist relief image on the base which has topography, applying the layer of the acid-resisting constituent containing (a) plasticizer compound on a base, and applying the layer of a photoresist constituent on (b) this acid-resisting constituent layer, and exposing a photoresist layer with (c) activation radiation, and developing the exposed photoresist layer.

[Claim 16] It is the approach of forming a photoresist relief image on the base which has topography. (a)

The layer of the acid-resisting constituent containing the resin which has Tg lower than the temperature which produces substantial bridge formation of the acid-resisting constituent containing a plasticizer compound is applied on a base. And the formation approach of a photoresist relief image including applying the layer of a photoresist constituent on (b) this acid-resisting constituent layer, exposing a photoresist layer with (c) activation radiation, and developing the exposed photoresist layer.

[Claim 17] It is the approach of forming a photoresist relief image on the base which has topography. (a) The layer of the cross-linking acid-resisting constituent containing the resin which has Tg lower than the temperature which produces substantial bridge formation of an acid-resisting constituent is applied on a base. (b) Although substantial bridge formation of an acid-resisting constituent is not produced, this acid-resisting constituent layer Heat to Tg of this resin in general at least, and the layer of a photoresist constituent is applied on (c) this acid-resisting constituent layer. And the formation approach of a photoresist relief image including exposing a photoresist layer with (d) activation radiation, and developing the exposed photoresist layer.

[Claim 18] The constituent which is an acid-resisting coat constituent used with the photoresist finished, and contains the resin which has Tg lower than the temperature which produces substantial bridge formation of 1 or the polymer which has about 8,000 or less molecular weight and (1) (2) plasticizer beyond it, and (3) constituents.

[Claim 19] The acid-resisting coat constituent according to claim 18 with which a polymer or resin includes an acrylate unit.

[Claim 20] The base which is a covered base and has the enveloping layer of (1) enveloping layer [of an acid-resisting constituent according to claim 17]; and (2) photoresist on it.

[Claim 21] The base with which claim 20 whose base is a micro electro nick wafer base was covered.

[Claim 22] The covered base according to claim 20 whose base is a flat-panel display base.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This invention relates to the constituent which decreases the echo to the photoresist layer finished from the base of the radiation currently exposed. This invention relates to an acid-resisting coat constituent (antireflective coating compositions) applicable as an enveloping layer which carries out flattening about the base which forms a foundation more at a detail.

[0002] A photoresist is a photographic sensitive film used in order to imprint an image to a base. The enveloping layer of a photoresist is formed on a base. Then, a photoresist layer is exposed by the activation radiation source (activating radiation) through a photo mask. A photo mask has an opaque part and the part of an and also [it is transperance to an activation radiation] to an activation radiation. The exposure by the activation radiation causes the chemical conversion by the optical induction of photoresist coating, and imprints the pattern of a photo mask to the base covered with the photoresist by it. Following exposure, a photoresist is developed and offers the relief image (relief image) which a base can alternative process. It is known within the industry, for example, a common photoresist constituent is McGraw. Hill Book Deforest work of Company (New York) Photoresist Materials and Processes, 1975, Chapter 2, and Plenum The Moreau work of Press (New York), Semiconductor Lithography, Principles Practices and It is indicated by Materials, the 2nd, and Chapter 4.

[0003] The main applications of a photoresist are in semi-conductor manufacture. Here, the object is converting the semi-conductor slice by which the polish's was carried out to altitude, silicon, or a thing like gallium arsenide into the complicated matrix of the electronic flow pass (electron conducting paths) which achieves circuitry and which is geometry (1 micron or 1 micron or less) preferably. The suitable Foto Regis processing is a key for finishing this object. Although there is powerful interdependence between various photoresist down stream processing, exposure is one of the important processes in order to attain a photoresist image with high resolving power.

[0004] An echo of the activation radiation used for exposure of a photoresist restricts the resolution of the image by which a pattern is often carried out to a photoresist layer. An echo of the radiation from the interface of a base and a photoresist makes spatial fluctuation of the intensity of radiation in a photoresist cause. By this, the line breadth of the photoresist after development will become uneven. Moreover, radiations are scattered on the part of the photoresist of the range which does not ask for exposure from the interface of a base and a photoresist. Fluctuation of line breadth is caused also by this. Generally the amount of dispersion and an echo changes by the location. The heterogeneity of line breadth happens further by this. Fluctuation of the topography (topography) of a base also causes the problem of the echo which restricts resolution.

[0005] Thus, a new acid-resisting coat constituent is desired.

[0006] The artificer discovered carrying out the optimal operation, when a reflexivity prevention coat was generally the thickness of quarter wavelength on a reflecting surface. Therefore, in many cases, a KONFOMARU (confomal) acid-resisting coat will be liked.

[0007] However, in a certain kind of application, a KONFOMARU coat is not desirable. For example, the topography of a wafer or other bases has a vertical step, and cannot maintain enveloping layer

thickness of desired quarter wavelength. In such a case, it is found noting that a flattening acid-resisting coat constituent (planarizing antireflective coating composition) can lose fluctuation of the resist thickness on a vertical step. Since CD fluctuation is made as for such resist thickness of homogeneity to min and it can arrange all resists in the same height, it enlarges potentially the depth of focus which can be used. Furthermore, the activity of the flattening acid-resisting coat constituent to a such topography top can be comparatively exposed to dirty processing at homogeneity rather than what has the trench pin center, large (trench center) exposed to acid-resisting ETCH in the case of the clearing (clearing) of a side attachment wall.

[0008] This invention offers the new absorption-of-radiation constituent which can be used as an acid-resisting coat constituent (ARCs) with a photoresist constituent. Since ARCs of this invention can realize high flattening, it can be used for the above applications.

[0009] In the first mode of this invention, an acid-resisting constituent contains the resin binder component containing a comparatively low molecular weight polymer (Mw), for example, the molecular weight of about 8,000dalton or less, and the polymer which has about 7,000 and 6,000, or the molecular weight (Mw) of 5,000dalton or less still more preferably. The polymer or oligomer which has about 4,000 and 3,000, or the molecular weight (Mw) of 2,000dalton or less is also useful to the flattening ARCs of this invention. Generally, in this mode of this invention, low-molecular-weight resin has about 1,000 or the molecular weight (Mw) of 1,500dalton at least. The resin which often has an acrylate unit is desirable.

[0010] It turned out that ARCs of this invention which has such low-molecular-weight resin shows a good flattening property about application on a base front face. For example, ARCs of this invention can cover much topography like the step of the ** slope configuration in vertical, and offers a uniform and flat front face on these.

[0011] As further mode of this invention, Flattening ARCs contains the plasticizer compound of low molecular weight in comparison. Although various oligomer can be used as a plasticizer compound of the ARC constituent of this invention, a non-polymer-like compound is desirable. Typically, the plasticizer used for ARCs of this invention has about 2,000 or the molecular weight of 1,500dalton or less. It has about 1,000,800 or the molecular weight of 500dalton or less more preferably. Although the desirable plasticizer is comparatively non-volatile between lithography processings, it has sufficient molecular weight again. for example, -- at least -- about 150 or 200dalton, and -- again -- It has more preferably about 160 degrees C of about 180 degrees C or the boiling points higher than about 200 degrees C.

[0012] To a suitable plasticizer, for example, an anthracene compound especially phenyl, or a benzyl substituted compound, For example, 9-(2', 4'-dihydroxy-3-methylbenzyl) anthracene; (3-hydroxyphenyl); Many aryl substituents like [bis(3-cyclohexyl-4-hydroxy-6-methylphenyl);] methane, compound; 2 which have many phenyls or other cull BOSHUKU rucksack aryl substituents especially, and 6-screw (2' --) FENO rucksack compound which can have an addition carboxy rucksack aryl substituent like 4'-dihydroxy benzyl 4-methyl phenol; II (C2-C16 alkyl) phthalate compound, for example, dioctyl phthalate and ** -- an alkyl phthalate compound [like] etc. is contained. As an example of oligomer, acrylate oligomer, such as oligomer of ethyl acrylate/glycidyl acrylate, is mentioned.

[0013] In case ARCs of this invention which has such a plasticizer compound is applied to base front faces including the base front face which has vertical and significant topography like the step of a slope configuration, it shows a good flattening property.

[0014] Flattening ARCs can have such two modes of this invention again. That is, low-molecular-weight resin can be included in a plasticizer compound and coincidence.

[0015] The cross-linking ARCs of this invention is often desirable. In a bridge formation system, one or more components enable the reaction which hardens the ARC enveloping layer applied by the approach of bridge formation or others. Such a bridge formation setup-of-tooling product includes bridge formation of one or more components of ARC preferably for induction, the acid to promote, or an acid generating compound, for example, a heat acid generator. Generally a desirable cross-linking acid-

resisting constituent contains a separate cross linking agent component like the amine base matter. This invention includes the acid-resisting constituent with which significant bridge formation does not take place again, while being used with a photoresist constituent.

[0016] The further mode of this invention is related with the application approach of a flattening ARC constituent. It includes heating the ARC enveloping layer applied in order to offer the fluidity of applying an ARC constituent on a base, and a constituent generally in this approach. Surface smoothness is raised by these. A photoresist is applied on an ARC layer after that.

[0017] In this approach, when an ARC constituent is a cross-linking constituent, flow temperature (flow temperature) must be made lower than the temperature which produces significant bridge formation of an ARC constituent. For example, such flattening cross-linking ARC can contain the resin which has a glass transition temperature (Tg) lower than the temperature which produces bridge formation of a substantial ARC constituent. In such ARCs, the bridge formation of a constituent with applied significant ARC is not caused, but floating of an ARC constituent occurs and it is heated by the temperature near Tg of this resin which can attain the surface smoothness of high level. Then, since significant bridge formation is produced, an ARC constituent is further heated by temperature higher than Tg of this resin. the temperature from which Tg of ARC resin produces significant bridge formation of an ARC constituent preferably -- at least -- about 10 degrees C and 15 degrees C -- or it is low 20 degrees C. the temperature from which Tg of ARC resin produces significant bridge formation of an ARC constituent still more preferably -- at least -- about 25 degrees C, 30 degrees C, and 35 degrees C -- or it is low 40 degrees C. Low Tg resin including an acrylate unit is often liked. Here, it is defined as reference of the vocabulary similar to "the temperature which produces significant bridge formation of an ARC constituent", or this meaning the temperature of the cross linking agent component of an ARC constituent to which about 20 mole percents react at least, when exposed to the temperature concerned for 60 seconds.

[0018] ARCs which has such low Tg resin is offered by many means. For example, the ARC resin which can make Tg of resin low and which contains an "elastic" monomer per polymerization comparatively can be used. The low-grade alkyl (for example, C 1-4) ester corresponding to diethylene-glycol methacrylate, diethylene-glycol acrylate, and these as an example of an elasticity monomer, Especially $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, and $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ grade -- methyl ester; ethylene glycol methacrylate And ethylene glycol acrylate; on the alkyl acrylate and the type target which have four or more carbon atoms Hydroxyalkyl methacrylate with the hydroxyalkyl substituent which has what has a 4 to about 16 carbon atom, n-butyl acrylate;, and the carbon atom of 4 to about 16 or acrylate;, and these things [like] are included.

[0019] The difference of such temperature with floating of an ARC constituent and bridge formation is offered by various different means. It is that an ARC constituent constructs a bridge over the bottom of existence of an acid, and this constituent contains the heat acid generator higher than Tg of ARC resin which generates an acid only when exposed to comparatively high temperature as a desirable means. For example, 80 degrees C of desirable heat acid generators used in this mode of this invention are about 70 degrees C or the thing (an acid is generated) activated at least still more preferably by about 90 degrees C or long exposure [in / at least / still more preferably / 100 degrees C / about 110 degrees C or 120 degrees C] (for example, at least 30 seconds) at least.

[0020] This invention also includes the ARC constituent which contains still such low Tg resin in the object containing one of the thing of other modes of this invention mentioned above, i.e., low-molecular-weight resin, and plasticizer compound **, or two.

[0021] But the acid-resisting constituent of this invention can be suitably used with which of a positive type and a negative-mold photoresist constituent.

[0022] This invention offers the new manufacture article which consists of the approach of forming a photoresist relief image further, and a base which was independent or covered the acid-resisting constituent of this invention with the photoresist constituent. A flat-panel display base like for example, a micro electro nick wafer and a liquid crystal screen base is included in the typical base covered with

the acid-resisting constituent of this invention. Other modes of this invention are described later.

[0023] As mentioned above, in the first mode, the acid-resisting constituent of this invention contains a low-molecular-weight polymer. A low-molecular-weight polymer constituent can offer the coat by which flattening is carried out to altitude.

[0024] Extent of the surface smoothness of an enveloping layer is shown as "display flatness (degree of planarity)" or "DOP." Here, "DOP" is defined like [topography / with a step] a degree type.

$DOP = 1 - R1/R2$ -- here, R1 is the maximum of the "impression depth" of the ARC constituent on a step. R2 is the depth of a step. This relation when calculating DOP is further shown in drawing 1 . The base 10 and the ARC layer 12 which have the step (what is formed of local oxidation of silicon) of a slope configuration are described by drawing 1 . In this drawing, the quotient of the value of R1 and R2 shown in drawing 1 lengthened one is equal to DOP for this coat. The "display flatness" currently used here or the vocabulary of "DOP" says the value lengthened one ($R2$ broken $R1$), as mentioned above and illustrated to drawing 1 .

[0025] Desirable ARCs of this invention is formed by the local oxidation (local oxidation of silicon, LOCOS) procedure of silicon, and shows about 0.5 DOP at least to the step which has the slope configuration which are width of face of 0.8 microns, and a midpoint depth (mid-point depth) of 2 microns. DOP of about 0.55 or 0.60 is more preferably shown to such a configuration. About 0.65 DOP is shown to such a configuration further more preferably.

[0026] As mentioned above, in the first mode of this invention, Flattening ARCs is offered as a thing containing low-molecular-weight resin. Various matter can be used as a low-molecular-weight polymer of ARCs. A low-molecular-weight polymer shows the suitable property for using it for a desired application. Especially this polymer can be dissolved to the selected solvent.

[0027] In the cross-linking ARCs of this invention, it is suitable for a polymer to include the part which carries out other constituent components and reactions for constructing a bridge. Other ARC components can act as a kind of cross-linking like other polymers.

[0028] As for the polymer of an acid-resisting constituent, as an object for deep UV, it is desirable to absorb an echo effectively in the deep UV range (typically about 100 to 300nm). Therefore, as for a polymer, it is desirable to include the chromophore (deep UV chromophores) unit for deep UV, i.e., the unit which absorbs a deep UV radiation. Generally a strong conjugation component is a suitable chromophore. It is typically desirable as aromatic series especially polynuclear hydrocarbon or a heterocycle type unit, and a ** deep UV chromophore. For example, the radical which has 2 to 3 which each ring of is eight membered-rings from three membered-rings, and has nitrogen, oxygen, or three sulfur elements in each ring from 0, the four condensed rings, or a separate ring is raised. A permutation and unsubstituted phenan tolyl, a permutation and an unsubstituted anthra sill (anthracyl), a permutation and an unsubstituted acridine (acridine), a permutation and unsubstituted naphthyl (naphthyl), a permutation, unsubstituted kino RINIRU (quinoliny), and ring permutation kino RINIRU like a hydroxy quinoliny group are contained in such a chromophore. A permutation or especially an unsubstituted anthra sill radical is desirable. A desirable resin binder has a pendant anthracene radical. In desirable resin, it is Shipley. A thing like the formula 1 currently indicated by the 4th page of A2 the application No. 813114 exhibited in Europe of Company is contained.

[0029] Other desirable resin binders contain the kino RINIRU derivative which has one or more nitrogen like a permutation, unsubstituted kino RINIRU, or hydroxy kino RINIRU, oxygen, or a sulfur element. A polymer can include the alkyl ester unit which is carrying out the pendant to the principal chain of a unit like carboxy, and/or a polymer. Especially desirable acid-resisting constituent resin is an acrylic polymer including such a unit, for example, is Shipley. It is like the resin of the formula 2 currently indicated by 4 to 5 of A2 pages the application No. 813114 exhibited in Europe of Company.

[0030] In order to carry out image formation in 193nm, an ARC constituent contains preferably the resin which has a phenyl chromophore unit. For example, one of the ARC resin desirable in order to use it with the photoresist which carries out image formation by 193nm is a terpolymer (30:38:32 mole ratios) which consists of the polymerization unit of styrene, 2-hydroxyethyl methacrylate, and methyl methacrylate. The activity in such phenyl resin and an ARC constituent is Shipley. It is indicated by the

U.S. patent application (the application number 09 / 575, filing-date-of-application September 15, 1998) transferred to Company. [153 and 575]

[0031] As for the low-molecular-weight resin of the acid-resisting constituent of this invention, it is desirable to be compounded by carrying out the polymerization of the two or more different monomers. A chromophore like anthracenyl, kino RINIRU, or a hydroxy quinolinyl group is included in at least one of these the monomers. A free radical polymerization is suitable. For example, in order to offer desirable and various units under existence of the bottom of an inert atmosphere (for example, nitrogen or an argon) and the temperature up above about 50 degrees C and a radical initiator, two or more monomers are made to react. Reaction temperature varies with the reactivity of the boiling point and the used concrete reagent of a reaction solvent (if the solvent was used). Various reaction solvents, such as an aromatic series solvent like propanol, a butanol and benzene, a chlorobenzene, toluene, and a xylene, can be used. Dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, propylene Glycol The monomethyl ether, ethyl lactate, and THF are also suitable. As for a solvent, being deaerated before addition of a reagent is desirable. A chain transfer agent like t-dodecyl thiol can also be used. According to the matter currently indicated here, the suitable reaction temperature to each system can be experientially determined easily, if it is this contractor. It can be used in order that various radical initiators may prepare the copolymer of this invention. For example, an azo compound like - azobis (2-methyl butanenitrile), and 2 and 2 '2, 2'-azobis (2, 4-dimethyl pentane nitril), the azo-screw -2, and - isobutyronitrile (azobisobutyronitoriru), and 2 '1, 1'-azobis (cyclohexane carbonitrile) can be used. peroxide, par ester, and a par -- acid and par sulfate can also be used. The below-mentioned examples 1-4 can be referred to as instantiation of a reaction condition.

[0032] Although it cannot say that it is not much desirable, the resin by which preforming was carried out can be organic-functions-ized per chromophore. For example, glycidyl FENO rucksack resin like a glycidyl novolak can be made to react with an anthranil carboxylic acid.

[0033] The resin of the acid-resisting constituent of this invention shows the absorbance as which deep UV wavelength like the range of 100 to about 300nm is sufficient. In more detail, in the exposure wavelength (for example, about 248nm or about 193nm) used, even if there are few desirable resin binders of this invention per micron, they have the optical density of 3 absorbance units (Absorb. units/mu). In exposure wavelength, 20 or more absorbance units are desirable from per [5 / about] micron. In the exposure wavelength used, it has 16 or more absorbances from per [4 / about] micron still more preferably. The value of the high absorbance to each resin can be acquired by raising the percentage of the chromophore unit in resin.

[0034] Although the acid-resisting constituent resin which has such an absorptivity chromophore is generally suitable, the acid-resisting constituent of this invention can contain other resin as KOREJIN (co-resin) or an independent resin binder component. For example, phenols like Pori (vinyl phenol) and a novolak can be used. Such resin is Shipley. European Patent applications [EP and Thacheray] 542008 of Company et It is indicated by United States patent 5,851,738th of al. Other resin described below as a photoresist resin binder can be used as a resin binder component of the acid-resisting constituent of this invention.

[0035] The concentration of the resinous principle of the acid-resisting constituent of this invention can change in the comparatively large range. Generally a resin binder is used in the concentration of about 50 to 95 percentage by weight of the whole desiccation component of an acid-resisting constituent. More typically, it is about 60 to 90 of all desiccation components (all components except a solvent carrier) percentage by weight.

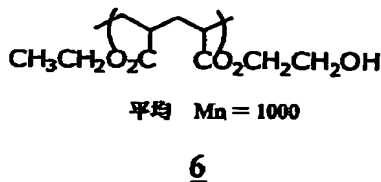
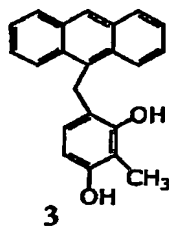
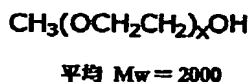
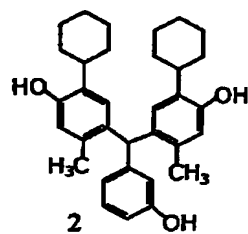
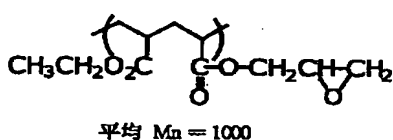
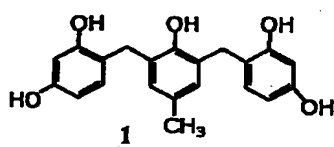
[0036] Various compounds can use it as a plasticizer of the acid-resisting constituent of this invention. Supposing it asks for a plasticizer raw material, it can also contain an exposure absorption-of-radiation chromophore. As a suitable plasticizer, for example, an anthracene compound especially phenyl, or a benzyl substituted compound, For example, 9-(2', 4'-dihydroxy-3-methylbenzyl) anthracene; Many aryl substituents, Many the phenyl or other cull BOSHIKU rucksack aryl substituents especially (3-hydroxyphenyl;) like [bis(3-cyclohexyl-4-hydroxy-6-methylphenyl;)] methane, The compound which ****; FENO rucksack compound which can have additional cull BOSHIKU rucksack aryl substituent, 2

[for example,], and 6-bis(2', 4'-dihydroxy benzyl) 4-methyl phenol; and these things [like] are mentioned. A non-polymer-like plasticizer is desirable for many applications. However, an oligomer plasticizer can also be used as mentioned above. As desirable oligomer, acrylate oligomer like the oligomer of ethyl acrylate/glycidyl acrylate etc. is mentioned. Generally, the oligomer plasticizer used with the ARC constituent of this invention has the joint unit of about 2, and 3, 4 or 5 on about 2, the joint unit of 3, 4, 5, 6, or 7, and a twist type target. The oligomer plasticizer of ARCs of this invention has about 2,000 or 1,500 or less molecular weight more preferably about 3000 or less.

[0037] The compounds 1-6 of the following [plasticizer / desirable / which is used for ARCs of this invention / concrete] are mentioned. 4 to 6 is oligomer.

[0038]

[Formula 1]



[0039] As for a plasticizer compound, it is desirable to exist in the amount of about 5 to about 50 percentage by weight on the basis of the total solids (all components except a solvent carrier) of an ARC constituent. It is about 10 to 30 of the total solids of an ARC constituent, or 40 percentage by weight more preferably. It is that 20 percentage by weight of plasticizers is especially added on the basis of the total solids of an ARC constituent preferably.

[0040] Generally ARC of this invention containing low Tg resin can be prepared by using an elasticity monomer in resin composition, as mentioned above about low-molecular-weight resin. Refer to the following examples 3 and 4 for the example of a reaction condition. Low Tg resin can also have low molecular weight so that it may be stated here. As mentioned above, suitable "elasticity" monomer For example, diethylene-glycol methacrylate, diethylene-glycol acrylate; ethylene glycol methacrylate, and ethylene glycol acrylate; Four or more carbon, Hydroxyalkyl methacrylate or acrylate in which alkyl ARI rate and n-butyl acrylate; which has 4 to about 16 carbon, and a hydroxyalkyl substituent have 4 to about 16 carbon typically, For example, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (monomer known as "HEMA-5"); etc. is included.

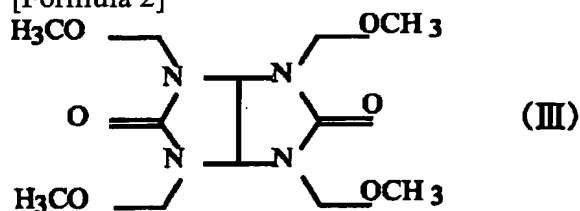
[0041] Generally the bridge formation mold acid-resisting constituent of this invention contains the further cross linking agent component. Various cross linking agents including the acid-resisting

constituent cross linking agent currently indicated by the European Patent application No. 542008 of Shipley incorporated here as reference can be used. For example, as a suitable acid-resisting constituent cross linking agent, it is American. It is manufactured by Cyanamid and the cross linking agent of the amine base like the melamine matter containing melamine resin which is sold with the trademark of Cymel 300, 301, 303, 350, 370, 380, 1116, and 1130 is mentioned. American Especially glycoluril including the glycoluril (glucourils) which can come to hand from Cyanamid is suitable. It is American at the identifier of Cymel 1123 and 1125. It is American from Cyanamid at available benzoguanamine resin and the identifier of Beetle 60, 65, and 80. The matter of the benzoguanamine (benzoquanamines) containing resin like the urea-resin which can come to hand from Cyanamid, and the urea base is also suitable. commercial -- an available thing -- in addition, the resin of such the amine base can be prepared by the reaction with the copolymer of the formaldehyde for example, in the inside of an alcoholic content solution, acrylamide, or methacrylamide, or copolymer-ization with N-alkoxy methacrylamide or methacrylamide, and other suitable monomers.

[0042] Especially the acid-resisting constituent cross linking agent of whenever [like methoxy MECHIRETO-ized glycoluril / low-salt radical] is desirable. Especially a desirable cross linking agent is methoxy MECHIRETO-ized glycoluril shown in a degree type (III).

[0043]

[Formula 2]



[0044] This methoxy MECHIRETO-ized glycoluril can be prepared with a well-known means. This compound is American at the trademark of Powderlink 1174 again. Cyanamid It can obtain commercially from Co. A polyfunctional compound like the phenyl which has a hydroxy compound and hydroxyalkyl [like a C1-8 hydroxyalkyl substituent] substituent especially whose one or more hydroxy **** are, or other aromatic series radicals is included in the cross linking agent of whenever [other suitable low-salt radical]. Generally a phenolic compound especially like the phenyl or other aromatic compounds which have the G methanol phenol (C₆H₃(CH₂OH)₂OH) which has the approaching hydroxy (one to two endocyclic elements) **** hydroxyalkyl substituent and other compounds, and HIDOROKISHI of at least approaching 1 with one or more methanols or other hydroxyalkyl ring substituents, and such a hydroxyalkyl substituent is desirable.

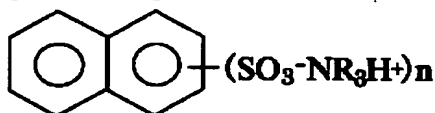
[0045] It was discovered that the cross linking agent of whenever [like the methoxy MECHIRETO-ized glycoluril used with the acid-resisting constituent of this invention / low-salt radical] offers the outstanding lithography operating characteristics including a remarkable reduction (SEM trial) of the footing (footing) of the relief image of the finished photoresist or an undercut (undercutting). Generally the cross linking agent component of the acid-resisting constituent of this invention exists in the amount of 5 to 50 percentage by weight of the total solids (all components except a solvent carrier) of an acid-resisting constituent. It exists still more typically in the amount of about 7 to 25 percentage by weight of total solids.

[0046] In order to promote or carry out the catalyst of the bridge formation while hardening the enveloping layer of an acid-resisting constituent, as for the cross-linking acid-resisting constituent of this invention, it is desirable that an acid or an acid generating compound, especially a **** generating compound are included further. Preferably, a heat acid generator, i.e., the compound which an acid generates by heat treatment, is used. Alkyl ester ** of various well-known heat acid generators, 2, 4, and 4, 6-tetrabromo cyclohexa JIENON (2, 4, 4, 6-tetrabromocyclohexadienone), benzoin tosylate (benzoin tosylate), 4-nitrobenzyl tosylate, and other organic sulfonic acids is used suitably. [for example,] Generally the compound which generates a sulfuric acid by activation is desirable. Typically, a heat acid

generator exists in an acid-resisting constituent by the concentration of about 0.1 to 10 percentage by weight of all the desiccation components of a constituent. It is about 2 percentage by weight of all desiccation components more preferably.

[0047] As for a heat acid generator, in the "multistage hardening (multi-cure)" approach of this invention of carrying out bridge formation processing at temperature high as mentioned above, after performing low floating heat treatment (low flow thermal treatment), it is desirable to use what (for an acid to be generated) is activated at comparatively high temperature. : by which the amine salt of an aryl sulfonic acid like the compound shown in a degree type is contained in a desirable elevated-temperature activity heat acid generator [0048]

[Formula 3]

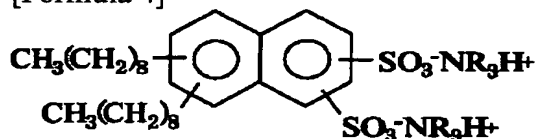


[0049] Here, R is alkyl which has hydrogen or 1 to about 6 carbon independently, respectively, n is 1 or 2, it is 2 preferably and a naphthyl ring can be permuted by the alkyl which has 1 to about 16 carbon in the location of arbitration.

[0050] Especially a desirable heat acid generator has the following structure expression (R is the same as that of the above-mentioned definition). This is King of the U.S., Norwalk, and Connecticut. It can obtain commercially by the trade name of NacureX 49-110 from Industries and Inc.

[0051]

[Formula 4]



[0052] The acid can blend easily [an acid-resisting constituent] rather than a heat acid generator. In order to make it an acid not promote especially the reaction which is not desirable as for a constituent component before the activity of an acid-resisting constituent, for hardening, it is blended in the acid-resisting constituent which needs heating in existence of an acid. Such mixture, such as strong acid like a sulfonic acid like toluenesulfonic acid, methansulfonic acid, and a triflic acid (triflic acid), is contained in a suitable acid.

[0053] In case this invention is used with a photoresist constituent, it contains the acid-resisting constituent which does not carry out significant bridge formation again. Such a non-cross-linking acid-resisting constituent does not need to include a cross linking agent component or crosslinking reaction for induction, the acid for promoting, or a heat acid generator. In other words, such a non-cross-linking acid-resisting constituent does not have thoroughly an acid front face (acid surface) for promoting a cross linking agent component and/or crosslinking reaction typically, or there is intrinsically (that is, fewer than about 1 or the amount percent of duplexes). [no]

[0054] The acid-resisting constituent of this invention contains control or one or more photograph acid generators (namely, "PAG") of sufficient amount to prevent substantially for the footing or notching (notching) of a photoresist layer which is finished and which is not desirable again. In this mode of this invention, a photograph acid generator is not used as the acid source (source) for promoting crosslinking reaction. Preferably, in the case of Cross-linking ARC, a photograph acid generator is not activated during bridge formation of an acid-resisting constituent, and on parenchyma. Since PAG is activated between exposure of the resist layer by which the degree was finished and an acid is generated especially about the acid-resisting constituent by which heat bridge formation is carried out, the acid-resisting constituent PAG must be substantially stable on condition that crosslinking reaction. In a detail, desirable PAGs does not decompose or deteriorate substantially in exposure with a temperature [for 5 to

30 minutes or more] of 150 to 190 degrees C. [about 140 or] Such PAG in an acid-resisting coat constituent and these activities are Shipley. Pavelchek transferred to Company It is indicated by No. 61845 United States patent application of the application number 08th for which it applied on February 6, 1997 of etal / No. 797,741, and this response Japan Heisei 10 patent application.

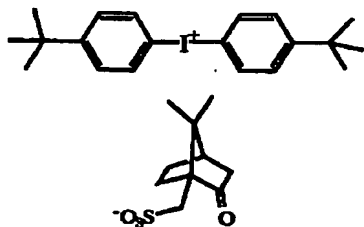
[0055] For at least some acid-resisting constituents of this invention, the acid-resisting constituent photograph acid generator for which it acts on as a surface active agent, and gathers near the upper part of the acid-resisting constituent near the interface of an acid-resisting constituent / resist enveloping layer is desirable. Especially the desirable acid-resisting constituent photograph acid generator of this invention is activity at exposure of a deep UV radiation especially about 248nm, about 193nm, and/or about 157nm**, as effectively used with the deep UV photoresist by which an acid-resisting constituent is finished. The suitable photograph acid generator of an acid-resisting constituent and the suitable photograph acid generator of a photoresist constituent are activated on the same exposure wavelength. When using the acid-resisting constituent of this invention with a photoresist constituent, it is still more desirable that an acid-resisting constituent light activity compound and a photoresist light activity compound generate the same or, almost same acid compound (Mitsuo product (photoproduct)) in exposure of the activation radiation in the case of the exposure of a photoresist layer. That is, it is desirable to have the diffusion property which said Mitsuo product approximates, and the acid strength to approximate. Refer to the United States patent application number No. 61845 quoted above 08/797,741 and the Japanese Heisei 10 patent application.

[0056] Onium salt can be used as a photo-oxide generating agent of the acid-resisting constituent of this invention. The United States patent applications 08/797,741 which quoted the example of suitable onium salt above, and Japanese Heisei 10 patent-application No. 61845 and U.S. Pat. No. 4,442,197; it can see to No. 4,603,101 and No. 4,624,912.

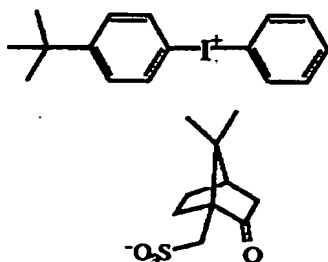
[0057] A permutation diphenyliodonium camphor (camphor) sulfonate compound is desirable onium PAGs for the acid-resisting constituent of this invention, and especially its sulfonate salt is desirable. Especially two desirable matter is : [0058] which is the degree type 1 and PAGS 2.

[Formula 5]

1



2



[0059] Such an iodonium compound is prepared as indicated by the Europe patent application 96118111.2 (open number 0783136) which explains composition of the above PAG 1 in full detail.

[0060] Other suitable PAGS(s) contain sulfonate-ized ester and sulfonyl oxyketone. Benzoin tosylate, t-butylphenyl Alpha (p-toluenesulfonyloxy)-acetate and t-butyl J.of containing alpha (p-toluenesulfonyloxy)-acetate which is indicating suitable sulfonate PAGS Photopolymer Science and Refer to Technology and 4(3):337-340 (1991). Desirable sulfonate PAGs is Sinta. et It is indicated by U.S. Pat. No. 5,344,742 of al.

[0061] Other useful acid generators contain the family of nitrobenzyl ester, and s-triazine derivative in the acid-resisting constituent of this invention. Suitable s-triazine acid generator is indicated by U.S. Pat. No. 4,189,323.

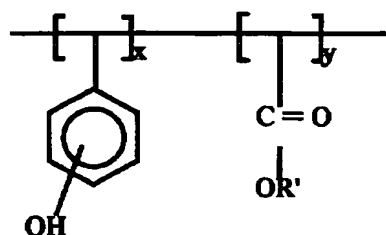
[0062] Halogenation, nonionic, and a photo-oxide generating compound are also suitable for the acid-resisting constituent of this invention. for example, 1 and 1-screw [p-chlorophenyl]-bis[2, 2, 2-trichloroethane (DDT);1, and 1-] [p-methoxypheny] - 2, 2, 2-trichloroethane;1, 2, 5, 6 and 9, 10-hexa BUROMO cyclo decane;1, and 10-dibromo decane; etc. is mentioned. A suitable photo-oxide generating agent is Sinta again. et It is indicated by the Europe patent application No. 0164248 of al, No. 0232972;, and U.S. Pat. No. 5,362,600.

[0063] The acid-resisting constituent of this invention can contain further the color compound which absorbs the radiation used for exposure of the finished photoresist layer again. The additive of other arbitration is a surface lubricating agent, for example, Union. The lubricating agent which can come to hand by the trade name of Carbide to Silwet7604, or 3M The surfactants FC171 or FC431 which can come to hand from Company are included.

[0064] ARCs of this invention can be prepared by the well-known means. A liquefied coat constituent is made and the component of an acid-resisting constituent is dissolved in such a suitable solvent. For example, ethyllactate or 2-methoxy ethyl ether (diglyme), Ethylene glycol monomethyl ether and one or more glycol ether like propylene glycol monomethyl ether; Methoxybutanol, The solvent which has both ether like an ethoxy butanol, methoxy propanol, and ethoxy propanol, and hydroxy part; Methylcellosolve acetate, Ethylcellosolve acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Other solvents like the ester and 2 base ester like dipropylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene carbonate, and a gamma-butyrolactone are suitable. The concentration of the desiccation component in a solvent changes with some factors [like] which are the approach of spreading. Generally, the solid content content of an acid-resisting constituent changes between about 0.5 to 20 of the total weight of an acid-resisting constituent percentage by weight. Preferably, a solid content content changes between about 2 to 10 of the total weight of an acid-resisting constituent percentage by weight.

[0065] Various photoresist constituents can use it with the acid-resisting constituent of this invention. The photo-oxide generating constituent of a positive type and a negative mold is contained in this photoresist constituent. The photoresist used with the acid-resisting constituent of this invention contains a photo-oxide generating agent compound in a resin binder, and a photograph active ingredient and a type target generally. Preferably, a photoresist resin binder has a functional group for giving alkali water-solution development ability to the resist constituent by which image formation was carried out. Generally, especially the desirable photoresist for using it with the acid-resisting constituent of this invention is a resist of a positive type and a negative mold amplified chemically. many chemical magnification resist constituents -- for example, U.S. Pat. No. 4,968,581;4,883,740;4,810,613; -- it is indicated by 4,491,628 and 5,492,793. These all are incorporated here as reference for the suggestion of manufacture of a chemical magnification positive resist, and an activity. Especially a desirable chemical magnification photoresist contains the mixture of the resin binder containing a copolymer including both a photo-oxide generating agent, a phenol system, and a non-phenol system unit in using it with the acid-resisting constituent of this invention. For example, one desirable group of such a copolymer has an acid lei building radical (acid labile group) only per non-phenol system of a copolymer intrinsically or thoroughly substantially. Especially one desirable copolymer binder is : [0066] which has the repeat unit x of a degree type, and y.

[Formula 6]



[0067] Here, a hydroxy group exists in the whole copolymer in the location of rear-spring-supporter alt.** meta or Para, and R' has the carbon atom of 1 to about 6, or 8 on the permutation which has the carbon atom of 1 to about 18 or unsubstituted alkyl, and a general twist target. Generally Tert-butyl is desirable R' radical. R' radical can be permuted by arbitration by one or more halogens (especially F, Cl, or Br), two to C1-8 alkoxy **C8 alkenyl, etc. Unit x and y can exist at random through alternation or a polymer regularly in a copolymer. Such a copolymer can be formed easily. For example, about the resin of the above-mentioned formula, the polymerization of a permutation or unsubstituted alkyl acrylate, such as a vinyl phenol and t-butyl acrylate, can be carried out under the free radical conditions known by this contractor. The parts of a permutation ester part, i.e., R'-O-C(=O)-, and acrylate act as an acid lei building radical of resin, and produce the cleavage by which induction was carried out to photo-oxide by exposure of the enveloping layer of the photoresist containing resin. desirable -- a copolymer -- about 8,000 to about 50,000 molecular weight -- while having about 15,000 to about 30,000 molecular weight (Mw) more preferably -- about three or less molecular weight distribution -- it has two or less molecular weight distribution more preferably. It can be used as a resin binder in a copolymer vinyl alycyclic [like alkyl methacrylate like non-phenol nature resin, for example, t-butyl acrylate, or t-butyl methacrylate, vinyl norbornyl (vinyl norbornyl), or a vinyl cyclohexanol compound] (vinylalicyclic), and the constituent of *****. Such a copolymer can be prepared by such free radical polymerization or other well-known means. This copolymer has about 8,000 to about 50,000 molecular weight (Mw), and about three or less molecular weight distribution suitably. The further desirable chemical magnification positive resist is Sinta. et U.S. Pat. No. 5,258,257 of al; Thackeray et al U.S. Pat. No. 5,700,624; and Barclay et It is indicated by U.S. Pat. No. 5,861,231 of al.

[0068] The acid-resisting constituent of this invention can be used with other positives resist again. Hydroxy **** contains the constituent containing the resin binder which has a polar functional group like carboxylate. Although this resin binder enables it to develop a resist in an alkali water solution, it is used for a resist constituent in sufficient amount. The resist resin binder generally liked is phenol resin containing the gay and copolymer of the gay of the phenolaldehyde condensate and alkenyl phenol which are known by this contractor as novolak resin, a copolymer, and N-hydroxyphenyl-maleimide.

[0069] The desirable negative-resist constituent for using it with the acid-resisting constituent of this invention contains the mixture and the photo-oxide generating agent of the matter which harden, and construct a bridge or solidify by exposing in an acid (harden).

[0070] Especially a desirable negative-resist constituent contains a resin binder like phenol system resin, a cross linking agent component, and the optical active ingredient of this invention. About such a constituent and its usage, it is Thackeray. et It is indicated by the Europe patent application 0164248 and 0232972 and United States patent 5,128,232nd of al. Phenol system resin desirable although it is used as a resin binder component contains novolaks and Pori (vinyl phenol) which were mentioned above. The matter of the matter of the amine bases including a melamine, glycoluril, and the benzoguanamine base and the matter of the urea base are included in a desirable cross linking agent. Generally melamine formaldehyde resin is the most desirable. Such a cross linking agent can come to hand commercially. For example, melamine resin is American. It is sold at the trade name of Cymel 300, 301, and 303 from Cyanamid. Glycoluril resin is American. It is sold by the trade name of Cymel 1170, 1171, and 1172 and Powderlink 1174 from Cyanamid. Urea base resin is sold by the trade name of Beetle 60, 65, and 80, and benzoguanamine resin is sold by the trade name of Cymel 1123 and 1125.

[0071] The suitable photo-oxide generating agent compound used with the acid-resisting constituent of

this invention is onium salt; [like] and Thackeray, although indicated by U.S. Pat. No. 4442197 which is referred to here and incorporated as a part, and 4603101 and 4624912. et A nonionic organic light activity compound like the halogenation light active ingredient indicated by U.S. Pat. No. 5128232 of al, sulfonate-ized ester, and a sulfonate photo-oxide generating agent like sulfonyl oxyketone is included. Benzoin tosylate, t-buthylphenyl Alpha (p-toluenesulfonyloxy)-acetate and t-butyl J.of which indicates suitable sulfonation PAGS(s) including alpha (p-toluenesulfonyloxy)-acetate Photopolymer Science and Refer to Technology and 4(3):337-440 (1991). Desirable sulfonate PAGs is Sinta again. et It is indicated by United States patent No. 5,344,742 of al. The above-mentioned camphor sulfonate 1 and PAGs 2 is a desirable photo-oxide generating agent for the resist constituent used with the acid-resisting constituent of this invention, and is desirable in the chemical magnification resin of this invention especially.

[0072] The photoresist used with the acid-resisting constituent of this invention can contain other matter again. For example, an AKUCHI nick (actinic) and a contrast color (contrast dyes), a striation-proof agent (anti-atriation agent), a plasticizer, a speed enhancer (speed enhancers), etc. are included as an additive of other arbitration. Typically, the additive of such arbitration exists by little concentration in a photoresist constituent except a bulking agent (fillers) like the amount of 5 to 30 percentage by weight which is comparatively alike and exists by big concentration and the color of a desiccation component of total weight. [of a resist]

[0073] The acid-resisting constituent of this invention containing a low basicity cross linking agent like suitable glycoluryl is useful to especially the photoresist that generates a strong acid Mitsuo product like a triflic acid, camphor sulfonate, other sulfonic acids, or other acids that have about two or less electric dissociation exponent at 25 degrees C in exposure. Shipley mentioned above Refer to the Europe patent application of Company.

[0074] In an activity, the acid-resisting constituent of this invention is applied to a base as an enveloping layer by various approaches like spin coating. Generally, an acid-resisting constituent is applied on a base by the desiccation thickness between about 0.02 to 0.5 micrometers. Preferably, it is about 0.04 to 0.20-micrometer desiccation thickness. Any base used in the process which uses a photoresist is suitable for a base. For example, a base can be silicon, diacid-ized silicon, or aluminum-aluminum-oxide micro electro NIKKUWEHA. Gallium arsenide, a ceramic, a quartz, or a copper base can also be used. The base used for a liquid crystal display or other flat-panel display applications is also used suitably. For example, a glass base, an indium There is a stannic-acid ghost coat base etc. The base of an optics and optical-electronic device (for example, waveguide (waveguides)) is also used.

[0075] When a cross-linking acid-resisting constituent is used, as for the applied acid-resisting enveloping layer, it is desirable to harden, before a photoresist constituent is applied on it. Hardening conditions change with the components of an acid-resisting constituent. Therefore, when a constituent does not contain an acid or a heat acid generator, nearby becomes intense from that of the constituent with which curing temperature and conditions contain the acid or the acid generator compound. Typical hardening conditions are about 120 degrees C to 225 degrees C in 40 minutes after about 0.5. As for hardening conditions, what makes an acid-resisting constituent enveloping layer insolubility substantially also at an alkali aqueous developer and the solvent of a photoresist is desirable.

[0076] When carrying out bridge formation processing of high temperature after low floating heat treatment which adopted the "multistage hardening" approach of this invention and which was case [heat treatment] namely, mentioned above, the applied ARC constituent layer is first exposed to resin "floating" flattening heat treatment (planarizing thermal treatment) of the low temperature which changes a fluidity, and is exposed to the bridge formation temperature of an ARC constituent. However, suitable floating flattening heat treatment is performed for 2 minutes from about 1 at least at about 50 degrees C or 60 degrees C. It can opt for suitable floating flattening processing easily experientially about each ARC constituent. Then, an ARC constituent layer is processed at an elevated temperature in order to construct a bridge in a constituent.

[0077] A photoresist is applied on the front face of an acid-resisting constituent after such hardening. A photoresist may be applied like application of an acid-resisting constituent by spinning, dipping, the meniscus (meniscus), or the standard means of arbitration like roll coating. Since typically removes a

solvent following application, it is heated by the photoresist enveloping layer until a resist layer becomes non-adhesiveness preferably. As optimal thing, mixing with an acid-resisting constituent layer and a photoresist layer does not occur in essence.

[0078] Then, image formation of the resist layer is carried out by the common use approach with an activation radiation through a mask. Its acid which carried out optical generating from PAG of an acid-resisting constituent in order to offer the image which activated the photograph activity compound of a resist system and was patternized by the resist enveloping layer is enough to exist in the interface of an acid-resisting constituent / resist enveloping layer while exposure energy activates some [at least] photo-oxide generating agents of the thickness direction of an acid-resisting constituent layer. Exposure energy is the range of about 1 to 300 mJ/cm² typically, and this is based a little on the operation of an aligner, the used concrete resist, and the used resist. In order that ARC may reduce notching and the footing which are not desirable, when the photo-oxide generating agent is included, the light exposure generally used for the typical image formation of a resist layer is sufficient amount to carry out optical activity of the effective dose of an acid in a lower layer acid-resisting constituent layer.

[0079] When it desires to generate the difference in the solubility between the range where the enveloping layer was exposed, and the range which was not exposed, or to enlarge, the exposed resist layer can be exposed to BEKU after exposure (post-exposure bake). For example, many chemical magnification positives resist which need exposure afterbaking for a negative-mold acid hardening photoresist wanting to produce acid acceleration crosslinking reaction typically need exposure afterbaking, in order to carry out induction of the deprotection reaction (deprotection reaction) by which acid acceleration is carried out. typical -- the baking conditions after exposure -- the temperature of about 50 degrees C or more -- it is the temperature of the range of about 50 to 160 degrees C in more detail.

[0080] The exposed resist enveloping layer is developed after that. Negatives are developed with an aqueous base developer preferably like the inorganic alkali illustrated with tetrabutylammonium, hydroxide, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, sodium bicarbonate, a sodium silicate, a meta-sodium silicate, an aqueous ammonia solution, etc. An organic developer can also be used as an exception method. Generally, development is performed according to the approach learned by this contractor. Last BEKU of an acid hardening photoresist is performed for several minutes at the temperature of about 100 to 150 degrees C following development. Thereby, the field of the enveloping layer developed and exposed hardens further.

[0081] In the field of a base to which the developed base does not have a photoresist after that, processing is performed selectively. For example, chemical etching or plating is carried out to the base field which does not have a photoresist to this contractor according to a well-known approach. as suitable etchant -- a hydrofluoric-acid etching reagent and the oxygen plasma -- plasma gas dirty ***** which is dirty. Plasma gas dirty ** and the anti halation enveloping layer over which the bridge was constructed are removable.

[0082] All the reference shown here is incorporated as reference here. The example which is not restrictive as for a degree illustrates this invention.

[0083] Example 1 Synthetic 9-anthracene methyl of an ARC polymer Methacrylate (155.63g), 2-hydroxyethyl Methacrylate (65.07g) and methyl methacrylate (65.62g) were dissolved in the ethyl lactate which is 1850g. Indirect desulfurization of this solution was carried out by the stream of desiccation nitrogen for 15 minutes, and it was heated at 50 degrees C. It dissolved in 110g ethyl lactate, and the polymerization initiator (2 and 2' azobis (2-methyl butanenitrile)) (23.217g) heated this solution so that; 85 degree C quickly added by the flask might be maintained. It continues for 24 hours and continued heating at 85 degrees C. This solution was cooled to the room temperature. The polymer product was settled in the deionized water of 12L, was isolated, and carried out the vacuum drying of it. Yield is 100%. By the polystyrene criterion, as for molecular weight (Mw), 8355 was obtained, and, as for Tg, the 103-degree C object was obtained.

[0084] Example 2 To ethyl lactate of 200g of composition of the low-molecular-weight ARC polymer using a chain transfer agent, it is 9-anthracene methyl. Methacrylate (15.56g), 2-hydroxyethyl

Methacrylate (6.51g) and methyl methacrylate (6.59g) were dissolved. 2.01g of t-dodecyl thiols was added as a chain transfer agent. Indirect desulfurization of this solution was carried out by the stream of desiccation nitrogen for 10 minutes, and it was heated by 50 degrees C. The 1.015g polymerization initiator (2 and 2' azobis (2-methyl butanenitrile)) was added, and it was heated so that 85 degrees C might be maintained. The solution was heated by 85 degrees C for 24 hours. The solution was cooled to the room temperature and it diluted with the 50g further ethyllactate. The polymer product was isolated as precipitate in the hexane of 2L, and carried out the vacuum drying of it. Yield was 86%. The molecular weight (Mw) made polystyrene the criterion, and 6304 and Tg were 101 degrees C.

[0085] Example 3 9-anthracene methyl methacrylate (15.58g), 2-hydroxyethyl methacrylate (6.51g), and methyl methacrylate (6.58g) were dissolved in ethyllactate of 200g of composition of a chain transfer agent and a low-molecular-weight ARC polymer. t-dodecyl thiol (4.06g) was added as a chain transfer agent. By the stream of desiccation nitrogen, for 10 minutes, it was deaerated and the; 1.012g polymerization initiator (2 and 2' azobis (2-methyl butanenitrile)) heated by 50 degrees C was added, and this solution was heated so that 85 degrees C might be maintained. A solution is 85 degrees C and was heated for 24 hours. The solution was cooled by the room temperature. The reaction solution precipitated in t-butyl methyl ether of 800mL. Mixture was filtered and collected ligours(es) were condensed. The produced oil was settled in the heptane of 300mL(s), and carried out the vacuum drying of this. Yield is 21%. In the polystyrene criterion, molecular weight (Mw) was 2337 and Tg was 60 degrees C.

[0086] Example 4 Synthetic 9-anthracene methyl methacrylate (33.21g) of the ARC polymer using the low monomer of Tg, HEMA-5 (namely, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (15.36g), and methyl methacrylate (8.00g) were dissolved in 430g ethyllactate. By the stream of desiccation nitrogen, for 10 minutes, this solution was deaerated and was heated by 45 degrees C. The polymerization initiator (2 and 2' azobis (2, 4-dimethyl pentane nitril)) (5.58g) was added, and it heated so that 85 degrees C might be maintained. 85 heating was continued for 24 hours. The solution was cooled to the room temperature. In the deionized water of 2.5L, the polymer product was isolated as precipitate and the vacuum drying was carried out. Yield is 79%. The molecular weight (Mw) of 4963; Tg was 50 degrees C in the polystyrene criterion.

[0087] Example 5 The desirable ARC constituent of this invention which has preparation of the low-molecular-weight resin ARC constituent of this invention and an operating low-molecular-weight polymer is prepared by mixing the following components. The : (1) resin: terpolymer (2) cross linking agent of 88% of the above-mentioned example 1 expressed by the weight section based on the total solids (all components except a solvent carrier) of a liquefied acid-resisting coat constituent in the amount of components: It is 11% of Powderlink1174 (American Cyanamid).

(3) Photo-oxide generating agent : 0.5% of G t-butyl Diphenyl Iodonium Camphor sulfonate (4) acid: 0.3% of p-toluenesulfonic-acid monohydrate [0088] An ARC constituent is prepared in the solvent of ethyllactate. The spin coat of the liquefied ARC constituent is carried out on a silicon wafer base, and heat curing is carried out after that for 60 seconds at 175 degrees C. This hardening ARC layer is Shipley. It is finished by the positive type photoresist UV 5 which can come to hand from Company. Software BEKU (softbake) of the resist layer is carried out, and it is exposed with the patternized radiation, and are BEKU [on a vacuum hot plate / after exposure] it, and it is developed with an alkali aquosity solution. Plasma dirty [of the base front face where a lower layer ARC layer sleeps together with oxygen / fluorocarbon plasma and where it becomes a base] is carried out.

[0089] Example 6 The desirable ARC constituent of this invention containing the manufacture and the activity plasticizer containing a plasticizer of the ARC constituent of this invention is suitably prepared by mixing the following components. 6[2 and]-bis(2', 4'-dihydroxy benzyl) 4-methyl-phenol [terpolymer (2) plasticizer: / 20% of] (3) cross linking agent of the : (1) resin: 68% above-mentioned example 1 expressed by the weight section based on the total solids (all components except a solvent carrier) of a liquefied acid-resisting coat constituent in the amount of components: It is 11% of Powderlink1174 (American Cyanamid).

(4) Photo-oxide generating agent : 0.5% of G t-butyl Diphenyl Iodonium Camphor sulfonate (5) acid:

0.3% of p-toluenesulfonic-acid monohydrate [0090] An ARC constituent is prepared in the solvent of ethyl lactate. The spin coat of the liquefied ARC constituent is carried out on a silicon wafer base, and heat curing is carried out after that for 60 seconds at 175 degrees C. This hardening ARC layer is Shipley. It is finished by the positive type photoresist UV 5 which can come to hand from Company. Software BEKU (softbake) of the resist layer is carried out, and it is exposed with the patternized radiation, and are BEKU [on a vacuum hot plate (vacuum hot plate) / after exposure] it, and it is developed with an alkali aqueous solution. Plasma dirty [of the base front face where a lower layer ARC layer sleeps together with oxygen / fluorocarbon plasma, and serves as a base] is carried out.

[0091] Example 7 The :95.5 % of the weight propylene glycol monoethyl ether solvent prepared because the ARC constituent of 2 hardening system this invention mixes the following component; it is 4.5% of the weight of solid content. This solid content is 86.95% of the weight of the terpolymer (ANTMA/HEMA/MMA) not more than molecular weight (Mw)12000, 11% of the weight of Powderlink1174 cross linking agent, 0.8% of the weight of a surface lubricating agent (FC430 which can come to hand from 3M Co.), and 0.5% of the weight of II. tert-butyl Phenyl Iodonium PAG of camphor sulfonate, and 0.75% of NacureX49 (KingIndustries) heat acid generator.

[0092] The spin coat of this ARC constituent is carried out by 2500rpm on a wafer base, it is made into the thickness of 1200Å, and is hardened at 200 degrees C after that. The resist profile permissible by this was obtained and the 0.53NA lens was exposed by 9.2 mJ/cm² with 248nm radiation.

[0093] According to the further test of ARCs of this invention containing the heat acid generator NacureX49, after 125-degree C hardening constructed the bridge slightly. (It lost 90% in the solvent of ethyl lactate) .

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is a graph for determining the display flatness of ARC.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-294504
(P2000-294504A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-コード* (参考)
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 4
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	5 0 3
// C 0 8 K 5/13		C 0 8 K 5/13	
5/3445		5/3445	
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-63610 (P2000-63610)
(22) 出願日 平成12年3月8日 (2000. 3. 8)
(31) 優先権主張番号 09/264061
(32) 優先日 平成11年3月8日 (1999. 3. 8)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 596156668
シップレーカンパニー エル エル シー
Shipley Company, L.
L. C.
アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州
マルボロ フォレスト・ストリート455
(72) 発明者 エドワード・ケイ・バベルチェク
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01775,
ストー, オールド・ボルトン・ロード・
102
(74) 代理人 100073139
弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジストレリーフイメージの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ディープUV用途を含む、特に、平坦化被覆層が要求される場合に有用である反射防止被覆組成物として使用することができる新規な光吸収組成物を提供する。

【解決手段】 トポグラフィーを有する基体上にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法であって、
(a) 約8,000以下の分子量を有するポリマーを含む反射防止組成物の層を基体上に適用し、(b) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、および(c) 活性化放射線によりフォトレジスト層を露光し、露光したフォトレジスト層を現像する、ことを含む、フォトレジストレリーフイメージを形成する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トポグラフィーを有する基体上にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法であって、

(a) 約 8,000 以下の分子量を有するポリマーを含む反射防止組成物の層を基体上に適用し、(b) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、および (c) 活性化放射線によりフォトレジスト層を露光し、露光したフォトレジスト層を現像することを含む、フォトレジストレリーフイメージを形成する方法。

【請求項 2】 反射防止層がフォトレジスト組成物層を適用する前に熱硬化されている請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 ポリマーが、約 6,000 以下の分子量である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 ポリマーが、約 5,000 以下の分子量である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 ポリマーが、約 3,000 以下の分子量である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】 ポリマーが、アントラセニル単位または、フェニル単位を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】 反射防止組成物が、シリコンの局部酸化により形成され、0.8 ミクロンの幅および 2 ミクロンの中間点深さであるスローブ形状を有するステップに対して約 0.50 以上の平坦度を示す請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】 反射防止組成物が架橋剤化合物をさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】 反射防止組成物が可塑剤化合物をさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 可塑剤化合物が、非ポリマー状化合物である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】 可塑剤化合物が、フェニルまたはベンジル置換のアントラセン化合物；多数のアリール置換基を有する化合物；またはフェノール系化合物である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】 可塑剤化合物が、約 2,000 以下の分子量を有するオリゴマーである請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】 反射防止組成物が、反射防止組成物の実質的な架橋が生じる温度よりも低い T_g を有する樹脂を含んでいる請求項 8 に記載の方法。

【請求項 14】 反射防止組成物を適用した後、反射防止組成物を反射防止組成物の実質的な架橋が起こらないがおおむね樹脂の T_g に加熱する請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】 トポグラフィーを有する基体上にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法であって、

(a) 可塑剤化合物を含む反射防止組成物の層を基体上に適用し、(b) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、および (c) 活性化放射線に

よりフォトレジスト層を露光し、露光されたフォトレジスト層を現像することを含む、フォトレジストレリーフイメージの形成方法。

【請求項 16】 トポグラフィーを有する基体上にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法であって、

(a) 可塑剤化合物を含む反射防止組成物の実質的な架橋を生ずる温度より低い T_g を有する樹脂を含む反射防止組成物の層を基体上に適用し、および (b) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、(c) 活性化放射線によりフォトレジスト層を露光し、露光されたフォトレジスト層を現像することを含む、フォトレジストレリーフイメージの形成方法。

【請求項 17】 トポグラフィーを有する基体上にフォトレジストレリーフイメージを形成する方法であって、

(a) 反射防止組成物の実質的な架橋を生ずる温度より低い T_g を有する樹脂を含む架橋性反射防止組成物の層を基体上に適用し、(b) 該反射防止組成物層を、反射防止組成物の実質的な架橋を生じないが、少なくともおおむね該樹脂の T_g に加熱し、(c) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、および (d) 活性化放射線によりフォトレジスト層を露光し、露光されたフォトレジスト層を現像することを含む、フォトレジストレリーフイメージの形成方法。

【請求項 18】 上塗りされるフォトレジストと共に用いられる反射防止被覆組成物であって、1 またはそれ以上の (1) 約 8,000 以下の分子量を有するポリマー、(2) 可塑剤、(3) 組成物の実質的な架橋を生ずる温度より低い T_g を有する樹脂、を含む組成物。

【請求項 19】 ポリマーまたは樹脂が、アクリレート単位を含む請求項 18 に記載の反射防止被覆組成物。

【請求項 20】 被覆された基体であって、(1) 請求項 17 に記載の反射防止組成物の被覆層；および (2) フォトレジストの被覆層をその上に有する基体。

【請求項 21】 基体が、マイクロエレクトロニックウェアハ基体である請求項 20 の被覆された基体。

【請求項 22】 基体が、フラットパネルディスプレイ基体である請求項 20 に記載の被覆された基体。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、露光している放射線の、基盤から上塗りされたフォトレジスト層への反射を減少させる組成物に関する。より詳細には、本発明は、基礎をなす基体に関して平坦化をする被覆層として適用されることができ反射防止被覆組成物 (antireflective coating compositions) に関する。

【0002】 フォトレジストは、基体に対しイメージを転写するために用いられる感光性フィルムである。フォトレジストの被覆層は、基体の上に形成される。その後、フォトレジスト層はフォトマスクを通して活性化放射線源 (activating radiation) に

よって露光される。フォトマスクは、活性化放射線に対して不透明な部分と、活性化放射線に対して透明な他の部分を持つ。活性化放射線による露光は、フォトレジストコーティングの光誘起による化学的変換を招き、それによって、フォトレジストで被覆された基体に対してフォトマスクのパターンを転写する。露光に続いて、フォトレジストは現像され、基体の選択的処理が可能なレリーフイメージ (relief image) を提供する。一般的なフォトレジスト組成物は、業界内で知られており、例えば、McGraw Hill Book Company (New York) の Deforest 著、Photoresist Materials and Processes, 1975、第2章に、及び、Plenum Press (New York) の Moreau 著、Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials、第2及び4章に記載されている。

【0003】フォトレジストの主要な用途は、半導体製造にある。ここでは、目的は、高度にポリッシュされた半導体スライス、シリコンまたはガリウム砒素のようなもの、を回路機能を果たす、好ましくは1ミクロンまたは1ミクロン以下のジオメトリーである電子導通パス (electron conducting paths) の複雑なマトリックスに転換することである。適切なフォトレジスト処理は、この目的を成し遂げるための鍵である。さまざまなフォトレジスト処理工程間の強力な相互依存があるとは言え、露光は、高い分解能を持ったフォトレジストイメージを達成するためにより重要な工程の一つである。

【0004】フォトレジストの露光に用いられる活性化放射線の反射は、しばしばフォトレジスト層にパターンされるイメージの分解能を制限する。基体とフォトレジストとの境界面からの放射線の反射は、フォトレジスト内における放射線の強さの空間的な変動を起こさせる。これによって、現像後のフォトレジストの線幅は不均一なものとなる。また放射線は、基体とフォトレジストとの境界面から露光を所望しない範囲のフォトレジストの部分に散乱する。これによっても、線幅の変動を招く。散乱と反射の量は、一般に場所によって変わる。これによってさらに線幅の不均一性が起こる。基体のトポグラフィ (topography) の変動もまた、分解能を制限する反射の問題を引き起こす。

【0005】このように、新しい反射防止被覆組成物が望まれている。

【0006】発明者は、反射防止被覆が一般的に反射表面上に四分の一波長の厚さである時に最適の作用をすることを発見した。したがって、多くの場合、コンフォーマル (conformal) 反射防止被覆が好まれることになる。

【0007】しかしながら、ある種の用途においては、コンフォーマル被覆は好ましくない。例えば、ウェハーまたは他の基体のトポグラフィは垂直のステップを有し、所望の四分の一波長の被覆層厚さを維持することができない。このような場合、平坦化反射防止被覆組成物 (planarizing antireflective coating composition) が垂直なステップの上でのレジスト厚さの変動をなくすることができるとして好まれる。そのような均一のレジスト厚さは、CD変動を最小にでき、かつ、同じ高さにすべてのレジストを配置することができるため、利用できる焦点深度を潜在的に大きくする。さらに、そのようなトポグラフィ上への平坦化反射防止被覆組成物の使用は、側壁のクリアリング (clearing) の際に反射防止エッチへ曝露されるトレンチセンター (trench center) を有するものよりも、エッチ処理に比較的に均一に曝露されることができる。

【0008】本発明は、フォトレジスト組成物と共に反射防止被覆組成物 (ARCs) として使用することができる新規な放射線吸収組成物を提供する。本発明のARCsは、高い平坦化を実現できるので、上述のような用途に使用することができる。

【0009】本発明の第一の態様では、反射防止組成物は、比較的低い分子量ポリマー、例えば約8,000ダルトン以下の分子量 (Mw)、さらに好ましくは約7,000、6,000または5,000ダルトン以下の分子量 (Mw) を有するポリマー、を含む樹脂バインダー成分を含むものである。約4,000、3,000または2,000ダルトン以下の分子量 (Mw) を有するポリマー又はオリゴマーもまた本発明の平坦化ARCsに有用である。一般的に、本発明のこの態様においては、低分子量樹脂は少なくとも約1,000又は1,500ダルトンの分子量 (Mw) を有する。しばしばアクリレート単位を有する樹脂が好ましい。

【0010】そのような低分子量樹脂を有する本発明のARCsは、基体表面への適用に関して良い平坦化特性を示すことがわかった。例えば、本発明のARCsは垂直なかつスロープ形状のステップのようなたくさんのトポグラフィを被覆することができ、これらの上に均一で平坦の表面を提供する。

【0011】本発明の更なる態様としては、平坦化ARCsは比較的に低分子量の可塑性化合物を含んでいる。本発明のARC組成物の可塑性化合物としては、さまざまなオリゴマーを使用できるが、非ポリマー状化合物が好ましい。本発明のARCsに使用される可塑性剤は、典型的には、約2,000又は1,500ダルトン以下の分子量を有する。より好ましくは、約1,000、800又は500ダルトン以下の分子量を有する。好ましい可塑性剤はまた、リソグラフィ処理の間に比較的非揮発性であるのに十分な分子量を有する。例えば、少なくとも

約150又は200ダルトン、及び/また 約160℃、より好ましくは約180℃又は約200℃より高い沸点を有する。

【0012】例えば、適当な可塑剤には、アントラセン化合物、特にフェニル又はベンジル置換化合物、例えば、9-(2', 4'-ジヒドロキシ-3-メチルベンジル)アントラセン; (3-ヒドロキシフェニル;)

[ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル;)]メタンのような多数のアリール置換基、特に多フェニル又は他のカルボシクリックアリール置換基を有する化合物; 2, 6-ビス(2', 4'-ジヒドロキシベンジル)4-メチルフェノールのような付加カルボシクリックアリール置換基を有することができるフェノリック化合物; ジ(C₂-C₁₆アルキル)フタレート化合物、例えばジオクチルフタレート、のようなアルキルフタレート化合物等が含まれる。オリゴマーの例としては、エチルアクリレート/グリシジルアクリレートのオリゴマー等のアクリレートオリゴマーが挙げられる。

【0013】このような可塑剤化合物を有する本発明のARC sは、垂直及びスロープ形状のステップのような有意のトポグラフィーを有する基体表面をはじめとする基体表面に適用する際に良い平坦化特性を示す。

【0014】平坦化ARC sはまた、本発明のこのような二つの態様を兼ね備えることができる。すなわち、可塑剤化合物と同時に低分子量樹脂を含ませることができる。

【0015】本発明の架橋性ARC sはしばしば好ましい。架橋システムにおいては、一以上の成分が、架橋またはその他の方法により適用されるARC被覆層を硬化する反応を可能にする。このような架橋型組成物は、好ましくは、ARCの一以上の成分の架橋を誘起又は促進する酸または酸発生化合物、例えば熱酸発生剤を含む。一般的に好ましい架橋性反射防止組成物は、アミンベース物質のような別個の架橋剤成分を含む。本発明はまた、フォトレジスト組成物と共に使用される間には有意の架橋が起こらない反射防止組成物を包含する。

【0016】本発明の更なる態様は、平坦化ARC組成物の適用方法に関する。この方法には、一般的に、ARC組成物を基体上に適用すること、組成物の流動性を提供するために適用されたARC被覆層を加熱することを含む。これらにより、平坦性は高められる。フォトレジストがその後ARC層の上に適用される。

【0017】この方法において、ARC組成物が架橋性組成物である場合、流動温度(flow temperature)は、ARC組成物の有意の架橋を生ずる温度より低くしなければならない。例えば、このような平坦化架橋性ARCは、実質的なARC組成物の架橋を生ずる温度よりも低いガラス転移温度(T_g)を有する樹脂を含むことができる。このようなARC sの場合、適

用されたARCは、組成物の有意の架橋は起こさないが、ARC組成物の流動が起き、そして高いレベルの平坦性を達成できる該樹脂のT_gに近い温度に加熱される。その後、ARC組成物は、有意の架橋を生ずるために該樹脂のT_gより高い温度にさらに加熱される。好ましくは、ARC樹脂のT_gはARC組成物の有意の架橋を生ずる温度より、少なくとも約10℃、15℃または20℃低い。さらに好ましくは、ARC樹脂のT_gは、ARC組成物の有意の架橋を生ずる温度より少なくとも約25℃、30℃、35℃または40℃低い。アクリレート単位を含む低T_g樹脂が、しばしば好まれる。ここで、「ARC組成物の有意の架橋を生じる温度」またはこれに類似した用語の言及は、当該温度に60秒曝露された場合にARC組成物の架橋剤成分の少なくとも約20モルパーセントが反応する温度を意味すると定義される。

【0018】このような低T_g樹脂を有するARC sは、多くの手段により提供される。例えば、樹脂のT_gを低くすることができる比較的「軟質」のモノマーを重合単位に含むARC樹脂を使用することができる。軟質モノマーの例としては、ジエチレングリコールメタクリレートおよびジエチレングリコールアクリレートおよびこれらに対応する低級アルキル(例えばC₁₋₄)エステル、とくにCH₂=C(CH₃)C(O)OCH₂CH₂OCH₃、CH₂=CHC(O)OCH₂CH₂OCH₃、CH₂=CHC(O)OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃、CH₂=C(CH₃)C(O)OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃等のようなメチルエステル; エチレングリコールメタクリレートおよびエチレングリコールアクリレート; 4以上の炭素原子を有するアルキルアクリレート、典型的には、4から約16炭素原子を有するもの、n-ブチルアクリレート; および、4から約16の炭素原子を有するヒドロキシアルキル置換基を持つヒドロキシアルキルメタクリレートまたはアクリレート; およびこれらのようなものを含む。

【0019】ARC組成物の流動と架橋とのこのような温度の相違は、さまざまな異なった手段により提供される。好ましい手段としては、ARC組成物が酸の存在下において架橋するものであり、該組成物が、ARC樹脂のT_gよりも高い、比較的高い温度に曝露された場合にのみ酸を発生する熱酸発生剤を含んでいることである。例えば、本発明のこの態様において使用される好ましい熱酸発生剤は、少なくとも約70℃または80℃、さらに好ましくは少なくとも約90℃または100℃、さらに好ましくは少なくとも約110℃または120℃における長い曝露(例えば少なくとも30秒)によって活性化(酸を発生する)ものである。

【0020】本発明は、上述した本発明の他の態様のもの、すなわち低分子量樹脂および/または可塑剤化合物、の一つまたは二つを含む物においてさらにこのよう

な低Tg樹脂を含むARC組成物も包含している。

【0021】本発明の反射防止組成物はポジ型およびネガ型フォトレジスト組成物のどちらと共にも好適に使用することができる。

【0022】本発明は、さらにフォトレジストレリーフイメージを形成する方法、および本発明の反射防止組成物を単独またはフォトレジスト組成物とともに被覆した基体からなる新規な製造物品を提供する。本発明の反射防止組成物で被覆された典型的な基体には、例えば、マイクロエレクトロニックウェーハおよび液晶画面基体 10 のようなフラットパネルディスプレイ基体を含む。本発明の他の態様については、後に述べられる。

【0023】上述したように、第一の態様では、本発明の反射防止組成物は、低分子量ポリマーを含む。低分子量ポリマー組成物は高度に平坦化されている被覆を提供することができる。

【0024】被覆層の平坦性の程度は、「平坦度 (degree of planarity)」または「DOP」として示される。ここで、「DOP」は、ステップのあるトポグラフィーについて次式のように定義され 20 る。

$$DOP = 1 - R1/R2$$

ここで、R1は、ステップの上にあるARC組成物の「くぼみ深さ」の最大値である。R2は、ステップの深さである。DOPを計算する上でのこの関係は、図1に更に示されている。図1には、スロープ形状のステップ (シリコンの局部酸化によって形成されるようなもの) を有する基体10およびARC層12が描写されている。この図において、1引く、図1に示されたR1およびR2の値の商は、該被覆のためのDOPと等しい。こ 30 こで使用されている「平坦度」または「DOP」の用語は、上述した、および図1に例示したように、1引く (R1割るR2)の値をいう。

【0025】本発明の好ましいARCsは、シリコンの局部酸化 (local oxidation of silicon, LOCOS) 手順により形成され、0.8ミクロンの幅および2ミクロンの中間点深さ (midpoint depth) であるスロープ形状を有するステップに対して、少なくとも約0.5のDOPを示す。より好ましくは、そのような形状に対して約0.5 40 または0.60のDOPを示す。さらに好ましくは、そのような形状に対して約0.65のDOPを示す。

【0026】上述のように、本発明の第一の態様においては、平坦化ARCsは低分子量樹脂を含むものとして提供される。さまざまな物質がARCsの低分子量ポリマーとして用いられることができる。低分子量ポリマーは、所望の用途に使用するための適当な特性を示す。特に、かかるポリマーは、選択された溶剤に対し溶解されることができる。

【0027】本発明の架橋性ARCsにおいては、ポリマーは架橋をするための他の組成物成分と反応をする部位を含むことが好適である。他のARC成分は他のポリマーのような架橋性の種として作用することができる。

【0028】ディープUV用としては、反射防止組成物のポリマーは、ディープUV範囲 (典型的には約100から300nm) において反射を効果的に吸収することが好ましい。従って、ポリマーは、ディープUV用発色団 (deep UV chromophores) 単位、すなわちディープUV放射線を吸収する単位を含む 10 ことが好ましい。強い共役成分は一般的に適当な発色団である。芳香族、特に多環式炭化水素または複素環式ユニット、はディープUV発色団として典型的に好ましい。

例えば、それぞれの環が3員環から8員環であり、および窒素、酸素または硫黄元素が各環に0から3つある、2から3または4つの縮合環または別個の環を有する基があげられる。そのような発色団には、置換および非置換のフェナントリル、置換および非置換のアントラシル (anthracyl)、置換および非置換のアクリジン (acridine)、置換および非置換のナフチル (naphthyl)、置換および非置換のキノリニル (quinoliny l)、およびヒドロキシキノリニル基のような環置換キノリニルが含まれる。置換または非置換アントラシル基が特に好ましい。好ましい樹脂バインダーはペンダントアントラセン基を持つ。好ましい樹脂には、Shipley Companyのヨーロッパで公開された出願第813114号A2の第4ページに開示されている式1のようなものが含まれる。

【0029】他の好ましい樹脂バインダーは、置換または非置換のキノリニル、またはヒドロキシキノリニルのような1以上の窒素、酸素または硫黄元素を有するキノリニル誘導体を含む。ポリマーは、カルボキシのような単位および/またはポリマーの主鎖にペンダントしているアルキルエステル単位を含むことができる。特に好ましい反射防止組成物樹脂は、このような単位を含むアクリルポリマーであり、たとえばShipley Companyのヨーロッパで公開された出願第813114号A2の4から5ページに開示されている式2の樹脂の 20 ようなものである。

【0030】193nmにおいて画像形成するために、ARC組成物は、好ましくは、フェニル発色団単位を有する樹脂を含む。例えば、193nmで画像形成するフォトレジストと共に使用するために好ましいARC樹脂の一つは、スチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよびメチルメタクリレートの重合単位から成るターポリマー (30:38:32モル比) である。このようなフェニル樹脂及びARC組成物における使用は、Shipley Companyに譲渡されたアメリカ特許出願 (出願番号09/153, 575, 出願日199 8年9月15日) に開示されている。 50

【0031】本発明の反射防止組成物の低分子量樹脂は、二以上の異なったモノマーを重合することにより合成されるのが好ましい。該モノマーの少なくとも一つには、アントラセニル、キノリニルまたはヒドロキシキノリニル基のような発色団を含んでいる。フリーラジカル重合が好適である。例えば、好ましくは不活性雰囲気

(例えば窒素またはアルゴン)の下、約50℃以上のような昇温下、ラジカル開始剤の存在下で、さまざまな単位を提供するために複数のモノマーを反応させる。反応温度は、反応溶剤(もし溶媒を使用したのなら)の沸点および使用した具体的な試薬の反応性によってさまざまである。プロパノール、ブタノール、およびベンゼン、クロロベンゼン、トルエン及びキシレンのような芳香族溶媒など、さまざまな反応溶媒が使用できる。ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、プロピレン グリコール モノメチルエーテル、エチルラクテートおよびTHFもまた適当である。溶媒は、試薬の添加の前に脱気されていることが好ましい。ロードデシルチオールのような連鎖移動剤もまた使用することができる。個々のシステムに対する適当な反応温度は、ここに開示されている事項により当業者であれば経験的に容易に決定することができる。様々なラジカル開始剤が本発明のコポリマーを調製するために用いられることができる。例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)、アゾビス-2, 2'-イソプロチロニトリル(AIBN)および1, 1'-アゾビス(シクロヘキサカンカルボニトリル)のようなアゾ化合物を使用することができる。パーオキシド、パーエステル、パーアシッドおよびパースルフェートもまた使用することができる。反応条件の例示として後述の実施例1から4を参照できる。

【0032】あまり好ましいとは言えないが、予備成形された樹脂が、発色団単位で官能化されることができる。例えば、グリシジルノボラックのようなグリシジルフェノリック樹脂を、アントラニルカルボン酸と反応させることができる。

【0033】本発明の反射防止組成物の樹脂は、100から約300nmの範囲のようなディープUV波長でよい吸光度を示す。さらに詳しくは、本発明の好ましい樹脂バインダーは、利用される露光波長(例えば、約248nmまたは約193nm)において、1ミクロンあたり少なくとも3吸光度単位(Absorb. units/ μ)の光学濃度を持つ。露光波長において1ミクロンあたり約5から20以上の吸光度単位が好ましい。さらに好ましくは、利用される露光波長において1ミクロンあたり約4から16以上の吸光度を有する。個々の樹脂に対する高い吸光度の値は、樹脂における発色団単位のパーセンテージを上げるにより得ることができる。

【0034】そのような吸収性発色団を有する反射防止組成物樹脂は一般的に好適であるが、本発明の反射防止組成物は、コレジン(corrésin)または単独の樹脂バインダー成分として他の樹脂を含むことができる。例えば、ポリ(ビニルフェノール)およびノボラックのような、フェノール類が使用できる。そのような樹脂は、Shipley Companyのヨーロッパ特許出願EP542008およびThacheray et alの米国特許第5, 851, 738に開示されている。フォトレジスト樹脂バインダーとして以下に述べる他の樹脂も本発明の反射防止組成物の樹脂バインダー成分として使用することができる。

【0035】本発明の反射防止組成物の樹脂成分の濃度は比較的広い範囲において変化することができる。一般的に樹脂バインダーは、反射防止組成物の乾燥成分全体の約50から95重量パーセントの濃度において使用される。より典型的には、全乾燥成分(溶媒キャリアを除いた全ての成分)の約60から90重量パーセントである。

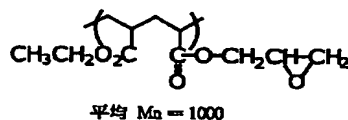
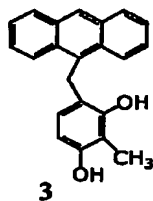
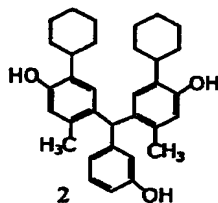
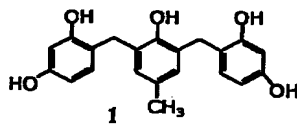
【0036】様々な化合物が、本発明の反射防止組成物の可塑剤として使用できる。可塑剤原料は、もし所望するなら露光放射線吸収発色団を含むこともできる。例えば、好適な可塑剤としては、アントラセン化合物、特にフェニルまたはベンジル置換化合物、例えば、9-(2', 4'-ジヒドロキシー-3-メチルベンジル)アントラセン; 多数のアリール置換基、特に(3-ヒドロキシフェニル); [ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシー-6-メチルフェニル);]メタンのような多数のフェニルまたは他のカルボシクリックアリール置換基、を有する化合物; 付加的なカルボシクリックアリール置換基を有することができるフェノリック化合物、例えば、2, 6-ビス(2', 4'-ジヒドロキシベンジル)4-メチルフェノール; 及びこれらのようなものが挙げられる。非ポリマー状可塑剤は多くの用途に好ましい。しかしながら、上述のようにオリゴマー可塑剤も使用することができる。好ましいオリゴマーとしては、エチルアクリレート/グリシジルアクリレートのオリゴマーのようなアクリレートオリゴマー等が挙げられる。一般的に、本発明のARC組成物で使用されるオリゴマー可塑剤は、約2, 3, 4, 5, 6または7の結合単位、より典型的には約2, 3, 4または5の結合単位を有する。本発明のARCsのオリゴマー可塑剤は、好ましくは約3000以下、より好ましくは約2, 000または1, 500以下の分子量を有する。

【0037】本発明のARCsに使用する好ましい具体的な可塑剤は以下の化合物1から6が挙げられる。4から6はオリゴマーである。

【0038】

【化1】

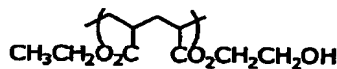
11

平均 $M_n = 1000$

4

平均 $M_w = 2000$

5

平均 $M_n = 1000$

6

【0039】可塑剤化合物は、ARC組成物の全固形分（溶媒キャリアを除くすべての成分）を基準として、約5重量パーセントから約50重量パーセントの量で存在することが好ましい。より好ましくは、ARC組成物の全固形分の約10から30または40重量パーセントである。特に好ましくは、ARC組成物の全固形分を基準として、可塑剤が20重量パーセント添加されていることである。

【0040】低Tg樹脂を含む本発明のARCは、低分子量樹脂について上述したように、樹脂合成において軟質モノマーを使用することにより一般的に調製されることができる。反応条件の例は以下の実施例3および4を参照することができる。低Tg樹脂はここで述べられるように低分子量を有することもできる。上述したように、適当な「軟質」モノマーは、例えば、ジエチレングリコールメタクリレート及びジエチレングリコールアクリレート；エチレングリコールメタクリレート及びエチレングリコールアクリレート；4以上の炭素、典型的には、4から約16の炭素を有するアルキルアクリレート、n-ブチルアクリレート；およびヒドロキシアルキル置換基が4から約16の炭素を有するヒドロキシアルキルメタクリレートまたはアクリレート、例えば、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ （「HEMA-5」として知られているモノマー）；等を含む。

【0041】本発明の架橋型反射防止組成物は、一般的に更なる架橋剤成分を含んでいる。参考としてここに組み込まれる Shipley のヨーロッパ特許出願第 54

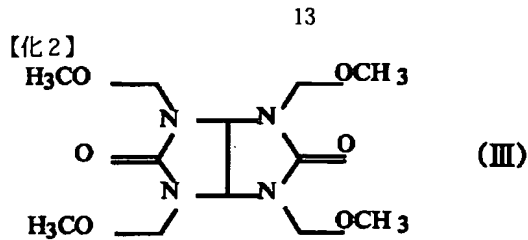
30

40

2008号に開示されている反射防止組成物架橋剤をはじめとして様々な架橋剤が使用されることができる。例えば、適当な反射防止組成物架橋剤としては、American Cyanamidによって製造され、Cymel 300, 301, 303, 350, 370, 380, 1116および1130の商標で販売されているようなメラミン樹脂を含むメラミン物質のようなアミンベースの架橋剤が挙げられる。American Cyanamidから入手できるグリコールウリル (glucourils) をはじめとするグリコールウリル類が特に好適である。Cymel 1123および1125の名前でAmerican Cyanamidから入手可能なベンゾグアナミン樹脂、およびBeetle 60, 65および80の名前でAmerican Cyanamidから入手できる尿素樹脂のような樹脂を含むベンゾグアナミン (benzoquanamines) および尿素ベースの物質もまた適当である。商業的に入手可能なものに加えて、このようなアミンベースの樹脂は、例えばアルコール含有溶液中でのホルムアルデヒドとアクリルアミドまたはメタクリルアミドのコポリマーとの反応により、あるいはN-アルコキシメチルアクリルアミドまたはメタクリルアミドと他の適当なモノマーとのコポリマー化によって調製することができる。

【0042】メトキシメチレート化グリコールウリルのような低塩基度の反射防止組成物架橋剤は、特に好ましい。特に好ましい架橋剤は次式 (III) に示されるメトキシメチレート化グリコールウリルである。

【0043】



【0044】このメトキシメチレート化グリコールウリルは公知の手段により調製することができる。この化合物はまた、Powderlink1174の商標でAm
erican Cyanamid Co. から商業的に
入手できる。他の好適な低塩基度の架橋剤には、ヒドロ
キシ化合物、特に一以上のヒドロキシまたはC₁₋₈ ヒ
ドロキシアルキル置換基のようなヒドロキシアルキル置
換基を有するフェニルまたは他の芳香族基のような多官
能性化合物を含む。近接する(1-2個の環内元素)ヒ
ドロキシ及びヒドロキシアルキル置換基を有する、ジメ
タノールフェノール(C₆H₃(CH₂OH)₂O
H)および他の化合物、特に一以上のメタノールまたは
他のヒドロキシアルキル置換基、およびそのようなヒ
ドロキシアルキル置換基と近接する少なくとも1のヒド
ロキシを有する、フェニルまたは他の芳香族化合物のよ
うなフェノール化合物は、一般的に好ましい。

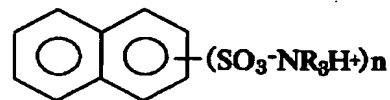
【0045】本発明の反射防止組成物で使用されるメト
キシメチレート化グリコールウリルのような低塩基度の
架橋剤は、上塗りされたフォトレジストのレリーフイメ
ージのフットイング(footing)またはアンダー
カット(undercutting)の著しい減少(SEM試験)をはじめとする、優れたリソグラフィ動作
特性を提供することが発見された。一般的に本発明の反
射防止組成物の架橋剤成分は、反射防止組成物の全固形
分(溶媒キャリアを除くすべての成分)の5から50重
量パーセントの量で存在する。さらに典型的には、全固
形分の約7から25重量パーセントの量で存在する。

【0046】本発明の架橋性反射防止組成物は、反射防
止組成物の被覆層を硬化する間に架橋を促進させまたは
触媒するために、さらに酸または酸発生化合物、特に熱
酸発生化合物、を含むことが好ましい。好ましくは、熱
酸発生剤、すなわち熱処理により酸が発生する化合物が
使用される。様々な公知の熱酸発生剤、例えば、2,
4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン(2,
4, 4, 6-tetrabromocyclohexa
dienone)、ベンゾイントシレート(benzo
in tosylate)、4-ニトロベンジルトシ
レート及び他の有機スルホン酸のアルキルエステル、が好
適に使用される。活性化により硫酸を発生する化合物が
一般に好ましい。典型的に、熱酸発生剤は、組成物の全
乾燥成分の約0.1から10重量パーセントの濃度で反
射防止組成物に存在する。より好ましくは、全乾燥成分
の約2重量パーセントである。

【0047】上述したように、低い流動熱処理(low
flow thermal treatment)を行
った後に高い温度で架橋処理をするという、本発明の
「多段硬化(multi-cure)」方法において
は、熱酸発生剤は比較的高い温度で活性化する(酸を
発生する)ものを使用することが好ましい。好ましい高温
活性熱酸発生剤には、次式に示される化合物のようなア
リールスルホン酸のアミン塩が含まれる：

【0048】

【化3】

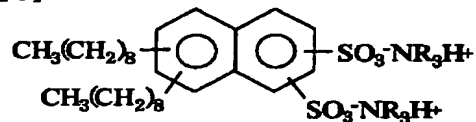


【0049】ここで、Rはそれぞれ独立に、水素または
1から約6の炭素を有するアルキルであり、nは1また
は2であり、好ましくは2であり、ナフチル環は任意の
位置で例えば1から約16の炭素を有するアルキル等
により置換されることができる。

【0050】特に好ましい熱酸発生剤は、次の構造式を
有す(Rは上記の定義と同様である)。これは、米国、
Norwalk, ConnecticutのKing
Industries, Inc. よりNacureX4
9-110の商品名で商業的に入手できる。

【0051】

【化4】



【0052】熱酸発生剤よりも、酸の方が、反射防止組
成物に簡単に配合することができる。特に、反射防止組
成物の使用の前に酸が組成物成分の望ましくない反応を
促進しないようにするため、酸の存在中で硬化のため
には加熱を必要とする反射防止組成物において配合され
る。好適な酸には、例えば、トルエンスルホン酸、メタ
ンスルホン酸、トリフリック酸(triflic
acid)のようなスルホン酸のような強酸等、またはこれ
らの混合物が含まれる。

【0053】本発明はまた、フォトレジスト組成物と使用
する際には有意の架橋をしない反射防止組成物を含
む。そのような非架橋性反射防止組成物は、架橋剤成分
または架橋反応を誘起または促進するための酸または熱
酸発生剤を含む必要はない。言い換えると、そのような
非架橋性反射防止組成物は、典型的に、架橋剤成分およ
び/または架橋反応を促進するための酸表面(acid
surface)が完全でないか、または本質的に
ない(すなわち約1または2重量パーセントより少な
い)。

【0054】本発明の反射防止組成物はまた、上塗りされるフォトレジスト層の望ましくないフットティングまたはノッチング(notching)を抑制または実質的に防止するのに十分な量の一以上のフォト酸発生剤(すなわち「PAG」)を含む。本発明のこの態様では、フォト酸発生剤は、架橋反応を促進するための酸ソース(source)として使用されない。好ましくは、架橋性ARCの場合にフォト酸発生剤は反射防止組成物の架橋の間、実質上活性化しない。特に、熱架橋される反射防止組成物については、PAGは次の上塗りされたレジスト層の露光の間に活性化し酸を発生するために、反射防止組成物PAGは架橋反応の条件では実質的に安定でなければならない。詳細には、好ましいPAGsは、5から30分以上の約140または150℃から190℃の温度への曝露で実質的に分解または劣化しない。反射防止被覆組成物中のこのようなPAGおよびこれらの使用は、Shipley Companyに譲渡された Pavelchek et alの1997年2月6日に出願された、出願番号第08/797,741号の米国特許出願及びこの対応日本特許出願平成10年第61845号に開示されている。

【0055】本発明の少なくともいくつかの反射防止組成物のためには、界面活性剤として作用し、反射防止組成物/レジスト被覆層の界面に近い反射防止組成物の上側部分の近くに集まる反射防止組成物フォト酸発生剤が好ましい。本発明の特に好ましい反射防止組成物フォト酸発生剤は、反射防止組成物が上塗りされるディープUVフォトレジストと共に有効に使用されるように、ディープUV放射線、特に約248nm、約193nm及び/または約157nm、の露光に活性である。好適な反射防止組成物のフォト酸発生剤およびフォトレジスト組成物のフォト酸発生剤は、同じ露光波長で活性化される。本発明の反射防止組成物を、フォトレジスト組成物と共に使用する場合において、フォトレジスト層の照射の際の活性化放射線の露光で、反射防止組成物光活性化化合物とフォトレジスト光活性化化合物とが、同じまたはほぼ同じ酸化化合物(光生産物(photoproduct))を発生することがさらに好ましい。すなわち、前記光生産物が、近似する拡散特性および近似する酸強度を有することが好ましい。上記で引用した米国特許出願番号08/797,741および日本特許出願平成10年第61845号を参照のこと。

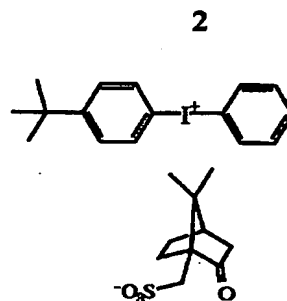
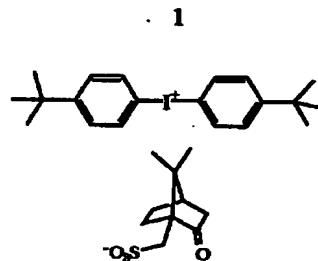
【0056】オニウム塩は、本発明の反射防止組成物の光酸発生剤として使用することができる。好適なオニウム塩の例は、上記で引用した米国特許出願08/797,741および日本特許出願平成10年第61845号、ならびに米国特許第4,442,197号;第4,603,101号および第4,624,912号に見ることができる。

【0057】置換ジフェニルヨードニウムカンファー

(camphor)スルフォネート化合物は、本発明の反射防止組成物のための好ましいオニウムPAGsであり、とくにスルフォネート塩が好ましい。特に好ましい二つの物質は、次式PAGS1および2である:

【0058】

【化5】



【0059】このようなヨードニウム化合物は、上記PAG1の合成を詳述している欧州特許出願96118111.2(公開番号0783136)に開示されているように調製される。

【0060】他の好適なPAGsはスルフォネート化エステルおよびスルフォニルオキシケトンを含む。ベンゾイントシレート、t-ブチルフェニルアルファー(p-トルエンスルフォニルオキシ)ーアセテートおよびt-ブチルアルファー(p-トルエンスルフォニルオキシ)ーアセテートを含む、好適なスルフォネートPAGsを開示しているJ. of Photopolym. Science and Technology、4(3):337-340(1991)を参照。好ましいスルフォネートPAGsは、Sinta et alの米国特許第5,344,742号にも開示されている。

【0061】本発明の反射防止組成物に有用な他の酸発生剤は、ニトロベンジルエステルのファミリーおよびs-トリアジン誘導体を含む。適当なs-トリアジン酸発生剤は、例えば、米国特許第4,189,323号に開示されている。

【0062】ハロゲン化、非イオン性、光酸発生化合物もまた、本発明の反射防止組成物に好適である。例え

17

ば、1, 1-ビス [p-クロロフェニル] -2, 2, 2-トリクロロエタン (DDT) ; 1, 1-ビス [p-メトキシフェニル] -2, 2, 2-トリクロロエタン ; 1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサプロモシクロデカン ; 1, 10-ジプロモデカン ; 等が挙げられる。好適な光酸発生剤はまた、Sinta et al の欧州特許出願第0164248号および第0232972号 ; および米国特許第5, 362, 600号に開示されている。

【0063】本発明の反射防止組成物はまた、上塗りされたフォトレジスト層の露光に使用される放射線を吸収する染料化合物をさらに含むことができる。他の任意の添加物は、表面平滑剤、例えば、Union CarbideからSilwet 7604の商品名で入手できる平滑剤、または3M Companyから入手できる界面活性剤FC171またはFC431、を含む。

【0064】本発明のARCsは、公知の手段により調製されることができる。液状被覆組成物を作り、反射防止組成物の成分をそのような適当な溶剤に溶解する。例えば、エチルラクテートまたは2-メトキシエチルエーテル (diglyme)、エチレングリコールモノメチルエーテル、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルのような一以上のグリコールエーテル ; メトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノールおよびエトキシプロパノールのようなエーテルおよびヒドロキシ部位の両者を有する溶剤 ; メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなエステルおよび二塩基エステル、プロピレンカーボネートおよびガンマーブチロラク톤のような他の溶剤が適当である。溶剤における乾燥成分の濃度は、塗布の方法のようないくつかの要因により変化する。一般的には、反射防止組成物の固形分含有量は、反射防止組成物の全重量の約0.5から20重量パーセントの間で変化する。好ましくは、固形分含有量は、反射防止組成物の全重量の約2から10重量パーセントの間で変化する。

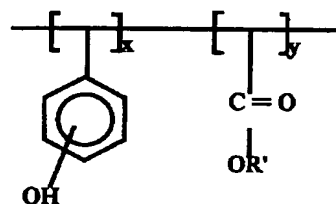
【0065】様々なフォトレジスト組成物が、本発明の反射防止組成物とともに使用することができる。該フォトレジスト組成物には、ポジ型およびネガ型の光酸発生組成物が含まれる。本発明の反射防止組成物と共に使用されるフォトレジストは、概して、樹脂バインダーとフォト活性成分、典型的には、光酸発生剤化合物を含む。好ましくは、フォトレジスト樹脂バインダーは、画像形成されたレジスト組成物にアルカリ水溶液現像能を付与するための官能基を有する。一般的に、本発明の反射防止組成物と共に使用するための特に好ましいフォトレジストは、ポジ型およびネガ型の化学的に増幅されるレジストである。多くの化学的増幅レジスト組成物が、例えば米国特許4, 968, 581 ; 4, 883, 740 ;

18

4, 810, 613 ; 4, 491, 628および5, 492, 793に記載されている。これらのすべては、化学的増幅ポジ型レジストの製造および使用の示唆のための参考文献としてここに組み入れられる。本発明の反射防止組成物と共に使用することに特に好ましい化学的増幅フォトレジストは、光酸発生剤および、フェノール系および非フェノール系単位の両方を含むコポリマーを含む樹脂バインダーの混合物を含む。例えば、このようなコポリマーの一つの好ましい群は、実質的に、本質的にまたは完全にコポリマーの非フェノール系単位にのみ酸レイビル基 (acid labile group) を有する。一つの特に好ましいコポリマーバインダーは、次式の繰り返し単位xおよびyを有する :

【0066】

【化6】



【0067】ここで、ヒドロキシ基はコポリマーの全体にわたりオルト、メタまたはパラの位置で存在し、R' は1から約18の炭素原子を有する置換または非置換アルキル、より一般的には、1から約6または8の炭素原子を有する。Tert-ブチルが一般的に好ましいR'基である。R'基は任意に、例えば、一以上のハロゲン (特にF、ClまたはBr)、C₁₋₈ アルコキシ、C₂₋₈ アルケニル等によって置換されることができる。単位xおよびyは、コポリマー中で規則正しく交互に、またはポリマーを通じてランダムに存在することができる。そのようなコポリマーは容易に形成することができる。例えば、上記の式の樹脂については、ビニルフェノールとt-ブチルアクリレート等のような置換または非置換のアルキルアクリレートを当業者に知られているフリーラジカル条件の下で重合させることができる。置換エステル部分、すなわちR'-O-C(=O)-、アクリレートの部分は、樹脂の酸レイビル基として作用し、樹脂を含んでいるフォトレジストの被覆層の露光で光酸に誘起された開裂を生ずる。好ましくは、コポリマーは約8,000から約50,000の分子量、より好ましくは、約15,000から約30,000の分子量 (Mw) を有するとともに、約3以下の分子量分布、より好ましくは、2以下の分子量分布を有する。非フェノール性樹脂、例えば、t-ブチルアクリレートまたはt-ブチルメタクリレートのようなアルキルメタクリレートとビニルノルボルニル (vinyl norbornyl) またはビニルシクロヘキサノール化合物のようなビニルアリシクリック (vinyl alicyclic)

とのコポリマー、は本発明の組成物中の樹脂バインダーとして使用することができる。そのようなコポリマーは、そのようなフリーラジカル重合または他の公知の手段により調製されることができる。該コポリマーは、好適には約8,000から約50,000の分子量(Mw)、および約3以下の分子量分布を有する。さらなる好ましい化学的増幅ポジ型レジストは、Sinta et alの米国特許5,258,257;Thackeray et alの米国特許5,700,624;およびBarclay et alの米国特許5,861,231に開示されている。

【0068】本発明の反射防止組成物はまた他のポジ型レジストと使用することができる。ヒドロキシまたはカルボキシレートのような極性官能基を有する樹脂バインダーを含む組成物を含む。該樹脂バインダーは、アルカリ水溶液でレジストが現像できるようにするのに十分な量でレジスト組成物に使用される。一般的に好まれるレジスト樹脂バインダーは、ノボラック樹脂として当業者に知られているフェノールアルデヒド縮合物、アルケニルフェノールのホモおよびコポリマーおよびN-ヒドロキシフェニルマレイミドのホモおよびコポリマーを含むフェノール樹脂である。

【0069】本発明の反射防止組成物と共に使用するための好ましいネガ型レジスト組成物は、酸に露光することで硬化し、架橋または固まる(harden)物質の混合物および光酸発生剤を含む。

【0070】特に好ましいネガ型レジスト組成物は、フェノール系樹脂のような樹脂バインダー、架橋剤成分および本発明の光活性成分を含む。このような組成物およびその使用法については、Thackeray et alの欧州特許出願0164248および0232972および米国特許第5,128,232に開示されている。樹脂バインダー成分として使用するのに好ましいフェノール系樹脂は、上述したようなノボラック類およびポリ(ビニルフェノール)類を含む。好ましい架橋剤には、メラミンをはじめとするアミンベースの物質、グリコールウリル、ベンゾグアナミンベースの物質および尿素ベースの物質を含む。メラミンホルムアルデヒド樹脂が一般的にもっとも好ましい。このような架橋剤は、商業的に入手できる。例えば、メラミン樹脂は、American CyanamidよりCymel 300、301および303の商品名で売られている。グリコールウリル樹脂は、American CyanamidよりCymel 1170、1171、1172、Powderlink 1174の商品名で販売されている。尿素ベース樹脂は、Beetle 60、65、および80の商品名で販売され、ベンゾグアナミン樹脂はCymel 1123および1125の商品名で販売されている。

【0071】本発明の反射防止組成物と共に使用される適当な光酸発生剤化合物は、ここで参照され一部として

取り込まれる米国特許4442197、4603101、および4624912に開示されているもののようなオニウム塩;およびThackeray et alの米国特許5128232に開示されるハロゲン化光活性成分及びスルホネート化エステルおよびスルホニルオキシケトンのようなスルホン酸塩光酸発生剤のような非イオン性有機光活性化化合物を含む。ベンゾイントシレート、*t*-ブチルフェニル アルファー(p-トルエンスルフォニルオキシ)-アセテートおよび*t*-ブチル アルファー(p-トルエンスルフォニルオキシ)-アセテートをはじめとする適当なスルホン化PAGsを開示する、J. of Photopolymer Science and Technology, 4(3):337-440(1991)を参照のこと。好ましいスルホン酸塩PAGsはまた、Sinta et alの米国特許第5,344,742号にも開示されている。上記のカンファースルホネートPAGs 1および2は、本発明の反射防止組成物とともに使用されるレジスト組成物のための好ましい光酸発生剤であり、特に、本発明の化学的増幅樹脂において好ましい。

【0072】本発明の反射防止組成物と共に使用されるフォトレジストはまた、他の物質を含むことができる。例えば、他の任意の添加物として、アクチニク(actinic)およびコントラスト染料(contrast dyes)、耐光条剤(anti-atriation agent)、可塑剤、スピードエンハンサー(speed enhancers)等を含む。このような任意の添加物は、例えば、レジストの乾燥成分の全重量の5から30重量パーセントの量の様な比較的に大きな濃度で存在する充填剤(fillers)及び染料以外は、典型的には、フォトレジスト組成物中では少ない濃度で存在する。

【0073】適当なグリコールウリルのような低塩基性架橋剤を含む本発明の反射防止組成物は、露光においてトリフリック酸、カンファースルホネート、または他のスルホン酸、または25℃で約2以下のpKaを有する他の酸のような強酸光生産物を発生するフォトレジストに特に有用である。上述したShipley Companyの欧州特許出願を参照のこと。

【0074】使用において、本発明の反射防止組成物は、スピンコーティングのような様々な方法により基体に被覆層として適用される。一般に、反射防止組成物は、約0.02から0.5μmの間の乾燥膜厚で基体上に適用される。好ましくは、約0.04から0.20μmの乾燥膜厚である。基体は、フォトレジストを使用するプロセスにおいて使用されるいずれの基体でも適当である。例えば、基体は、シリコン、二酸化シリコンまたはアルミニウム-酸化アルミニウムマイクロエレクトロニクスウェーハであることができる。ガリウム砒素、セラミック、石英または、銅基体もまた使用できる。液晶

ディスプレイまたは他のフラットパネルディスプレイ用途に使用される基体もまた、好適に使用される。例えば、ガラス基体、インジウム スズ酸化物被覆基体等がある。光学および光学—電子デバイス（たとえば導波管（wave guides））の基体もまた使用される。

【0075】架橋性反射防止組成物を使用した場合、適用された反射防止被覆層は、その上にフォトレジスト組成物が適用される前に硬化されることが好ましい。硬化条件は、反射防止組成物の成分により変化する。従って、組成物が酸又は熱酸発生剤を含まない場合、硬化温度および条件は、酸または酸発生剤化合物を含んでいる組成物のそれよりもより激しくなる。典型的な硬化条件は、約0.5から40分間で約120℃から225℃である。硬化条件は、反射防止組成物被覆層をアルカリ水溶液像液およびフォトレジストの溶媒にも実質的に不溶性とするようなものが望ましい。

【0076】本発明の「多段硬化」方法を採用した場合、すなわち上述した低流動熱処理の後に高い温度の架橋処理をする場合、適用されたARC組成物層は、まず、流動性を変える低温の樹脂「流動」平坦化熱処理（planarizing thermal treatment）にさらされ、そしてARC組成物の架橋温度にさらされる。しかしながら、適当な流動平坦化熱処理は約50℃または60℃で少なくとも約1から2分間行われる。適当な流動平坦化処理は、個々のARC組成物について経験的に容易に決定されることができ。その後、ARC組成物層は、組成物を架橋するため高温で処理される。

【0077】このような硬化の後、フォトレジストは反射防止組成物の表面上に適用される。反射防止組成物の適用と同じように、フォトレジストはスピニング、ディッピング、メニスカス（meniscus）またはロールコーティングのような任意の標準的な手段により適用され得る。適用に続いて、フォトレジスト被覆層は、典型的には、溶剤を除去するため、好ましくはレジスト層が非粘性になるまで加熱される。最適なものとして、反射防止組成物層とフォトレジスト層との混合は、本質的に起きない。

【0078】その後、レジスト層は、慣用方法によりマスクを通して活性化放射線で画像形成される。露光エネルギーは、反射防止組成物層の厚さ方向の少なくとも一部の光酸発生剤を活性化するとともに、レジストシステムのフォト活性化化合物を活性化し、レジスト被覆層にパターン化された画像を提供するために反射防止組成物のPAGから光発生した酸が、反射防止組成物／レジスト被覆層の境界面に存在するのに十分なものである。露光エネルギーは、典型的には、約1から300mJ/cm²の範囲であり、これは、いくぶん露光装置および使用した具体的なレジストおよび用いられたレジストの使用

方法による。ARCが望ましくないノッチングおよびフットイングを減らすため光酸発生剤を含んでいる場合、一般にレジスト層の典型的な画像形成に用いられる露光量は、下層の反射防止組成物層において酸の有効量を光活性させるのに十分な量である。

【0079】被覆層の露光された範囲と露光されなかった範囲の間の溶解度の違いを発生させ、または大きくすることを望む場合、露光されたレジスト層は、露光後ベーク（post-exposure bake）にさらされることができる。例えば、ネガ型酸硬化フォトレジストは、典型的には、酸促進架橋反応を生じさせるために露光後加熱を必要とする、多くの化学的増幅ポジ型レジストは、酸促進されるデプロテクション反応（deprotection reaction）を誘起するために露光後加熱を必要とする。典型的には、露光後ベーク条件は、約50℃以上の温度、より詳しくは、約50℃から160℃の範囲の温度である。

【0080】露光されたレジスト被覆層は、その後、現像される。好ましくは、テトラブチルアンモニウム、ハイドロオキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水溶液等で例示される無機アルカリのような水性塩基現像液で現像される。別法として、有機現像液も使用することができる。一般に、現像は、当業者に知られた方法にしたがって行われる。現像に続いて、酸硬化フォトレジストの最終ベークが、約100から150℃の温度で、数分間行われる。これにより、現像され露光された被覆層の領域がさらに硬化する。

【0081】現像された基体は、その後、フォトレジストのない基体の領域において選択的に処理が行われる。例えば、当業者に公知の方法に従って、フォトレジストの無い基体領域に化学エッチングまたはメッキをする。適当なエッチャントとしては、フッ化水素酸エッチング液および酸素プラズマエッチのようなプラズマガスエッチがあげられる。プラズマガスエッチは、架橋されたアンチハレーション被覆層を除去することができる。

【0082】ここに示した文献の全ては、参考としてここに取り込まれる。次の制限的でない実施例は、本発明を例示する。

【0083】実施例1 ARCポリマーの合成
9-アントラセンメチル メタクリレート（155.63g）、2-ヒドロキシエチル メタクリレート（65.07g）、およびメチルメタクリレート（65.62g）が1850gのエチルラクテートに溶解された。該溶液は、乾燥窒素のストリームによって、15分間脱気され、50℃に加熱された。重合開始剤（2,2'アゾビス（2-メチルブタンニトリル））（23.217g）が、110gのエチルラクテートに溶解され、該溶液はフラスコに素早く添加された；85℃を維持するよ

う加熱した。24時間継続して85℃に加熱し続けた。該溶液を室温まで冷やした。ポリマー生産物は、12Lの脱イオン水の中の沈殿させて単離し、それを真空乾燥した。収率は100%。ポリスチレン標準で分子量(Mw)は8355、Tgは103℃の物が得られた。

【0084】実施例2 連鎖移動剤を用いた低分子量ARCポリマーの合成

200gのエチルラクテートに、9-アントラセンメチルメタクリレート(15.56g)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(6.51g)およびメチルメタクリレート(6.59g)が溶解された。連鎖移動剤として、t-ドデシルチオールが2.01g添加された。該溶液は、乾燥窒素のストリームにより10分間脱気され、50℃に加熱された。1.015gの重合開始剤(2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル))が添加され、85℃を維持するよう加熱された。溶液は、24時間85℃に加熱された。溶液を室温まで冷却し、50gの更なるエチルラクテートで希釈した。ポリマー生産物は、2Lのヘキサン中で沈殿物として単離し、それを真空乾燥した。収率は86%であった。その分子量(Mw)は、ポリスチレンを標準とし6304、Tgは101℃であった。

【0085】実施例3 連鎖移動剤と低分子量ARCポリマーの合成

200gのエチルラクテートに、9-アントラセンメチルメタクリレート(15.58g)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(6.51g)、及びメチルメタクリレート(6.58g)を溶解した。t-ドデシルチオール(4.06g)が、連鎖移動剤として添加された。該溶液は、乾燥窒素のストリームで10分間、脱気され、50℃に加熱された；1.012gの重合開始剤(2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル))が添加され、85℃を維持するよう加熱された。溶液は、85℃で、24時間加熱された。溶液は室温に冷やされた。反応溶液は、800mLのt-ブチルメチルエーテル中で沈殿された。混合物はろ過され、集めたligorsは濃縮された。生じたオイルは300mLのヘキサン中で沈殿させられ、これを真空乾燥した。収率は、21%。ポリスチレン標準で分子量(Mw)は、2337、Tgは60℃であった。

【0086】実施例4 Tgの低いモノマーを用いたARCポリマーの合成

9-アントラセンメチルメタクリレート(33.21g)、HEMA-5(すなわち $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)(15.36g)及びメチルメタクリレート(8.00g)を430gのエチルラクテートに溶解した。該溶液は乾燥窒素のストリームで10分間、脱気され、45℃に加熱された。重合開始剤(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル))(5.58g)が添加され、8

5℃を維持するよう加熱した。85度の加熱は、24時間続けた。溶液は室温まで冷やされた。ポリマー生産物は、2.5Lの脱イオン水中で沈殿として単離され、真空乾燥された。収率は79%。ポリスチレン標準で分子量(Mw)が4963；Tgは50℃であった。

【0087】実施例5 本発明の低分子量樹脂ARC組成物の調製および使用

低分子量ポリマーを有する本発明の好ましいARC組成物は、以下の成分を混合することにより調製される。成分量は、液状反射防止被覆組成物の全固形分(溶媒キャリアを除く全ての成分)に基づいた重量部によってあらわされる：

- (1) 樹脂：88%の上記実施例1のターポリマー
- (2) 架橋剤：11%のPowderlink1174 (American Cyanamid)
- (3) 光酸発生剤：0.5%のジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウムカンファースルホネート
- (4) 酸：0.3%のp-トルエンスルホン酸一水和物

【0088】ARC組成物は、エチルラクテートの溶剤中で調製される。液状ARC組成物はシリコンウェハ基体上にスピンコートされ、その後、175℃で60秒間、熱硬化される。この硬化ARC層は、ShIPLEY Companyから入手できるポジ型フォトリソレジストUV5により上塗りされる。レジスト層は、真空ホットプレート上で、ソフトベーク(softbake)され、パターン化した放射線で露光され、露光後ベークされ、そしてアルカリ水性溶液で現像される。下層のARC層が、酸素/フルオロカーボンプラズマでエッチされる、基盤となる基体表面がプラズマエッチされる。

【0089】実施例6 可塑剤を含む本発明のARC組成物の製造および使用

可塑剤を含む本発明の好ましいARC組成物は、以下の成分を混合することにより好適に調製される。成分量は、液状反射防止被覆組成物の全固形分(溶媒キャリアを除く全ての成分)に基づいた重量部によってあらわされる：

- (1) 樹脂：68%の上記実施例1のターポリマー
- (2) 可塑剤：20%の2,6-ビス(2',4'-ジヒドロキシベンジル)4-メチルフェノール
- (3) 架橋剤：11%のPowderlink1174 (American Cyanamid)
- (4) 光酸発生剤：0.5%のジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウムカンファースルホネート
- (5) 酸：0.3%のp-トルエンスルホン酸一水和物

【0090】ARC組成物は、エチルラクテートの溶剤中で調製される。液状ARC組成物はシリコンウェハ基体上にスピンコートされ、その後、175℃で60秒間、熱硬化される。この硬化ARC層は、ShIPLEY Companyから入手できるポジ型フォトリソレジストUV5により上塗りされる。レジスト層は、真空ホッ

トプレート (vacuum hot plate) 上で、ソフトベーク (softbake) され、パターン化した放射線で露光され、露光後ベークされ、そしてアルカリ水性溶液で現像される。下層のARC層が、酸素／フルオロカーボンプラズマでエッチされ、基盤となる基体表面がプラズマエッチされる。

【0091】実施例7 二硬化システム

本発明のARC組成物は、次の成分を混合することで調製される：95.5重量%のプロピレングリコールモノエチルエーテル溶媒；4.5重量%の固形分。該固形分は、86.95重量%の分子量(Mw)12000以下のターポリマー(ANTMA/HEMA/MMA)、11重量%のPowderlink1174架橋剤、0.8重量%の表面平滑剤(3M Co. から入手できるFC430)、0.5重量%のジ tert-ブチルフェニル ヨードニウム カンファースルホネートのPA*

* G、および0.75%のNacureX49 (King Industries) 熱酸発牛剤。

【0092】このARC組成物は、ウェーハ基体上に2500rpmでスピコートされ、1200オングストロームの厚さとされ、その後、200℃で硬化される。これにより許容可能なレジストプロファイルが得られ、248nm放射線、0.53NAレンズにより9.2mJ/cm²で露光された。

【0093】熱酸発生剤NacureX49を含む本発明のARCsの更なるテストによれば、125℃の硬化の後には、わずかに架橋した。(エチルラクテートの溶剤中に90%喪失した)。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、ARCの平坦度を決定するための図式である。

【图 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード ⁷ (参考)
C 0 8 L 61/20 101/12		C 0 8 L 61/20 101/12 H 0 1 L 21/30	5 7 8
(71)出願人 596156668 455 Forest Street, Ma rlborough, MA 01752 U. S. A		(72)発明者 マニユエル・ドカント アメリカ合衆国マサチューセッツ州02072, ストートン, アトキンソン・アベニュー・ 59	
(72)発明者 ティモシー・ジー・アダムズ アメリカ合衆国マサチューセッツ州01776, サッドベリー, サットン・ロード・137		(72)発明者 スザンヌ・コーリー アメリカ合衆国マサチューセッツ州02048, マンズフィールド, ウィロー・ストリー ト・251	
		(72)発明者 ジョージ・ジー・バークレ アメリカ合衆国マサチューセッツ州01522, ジェファースン, メイン・ストリート・ 1566	